

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 39 b5, 22/46

52

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1904 575

Aktenzeichen: P 19 04 575.1

Anmeldetag: 30. Januar 1969

Offenlegungstag: 28. August 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 5. Februar 1968

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 702785

54

Bezeichnung: Gegen hohe Temperaturen beständige Zellpolymere und Verfahren zu deren Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

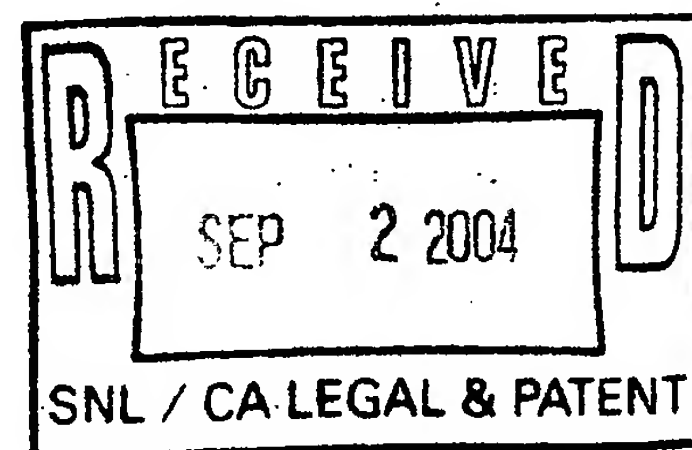
Anmelder: The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich. (V. St. A.)

Vertreter: Henkel, Dr. phil. Gerhard; Henkel, Dr. Wolf-Dieter;
Kern, Dipl.-Ing. Ralf M.; Patentanwälte, 7570 Baden-Baden
und 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Comunale, Giuseppe Vincent, Wakefield, Mass.;
Nadeau, Herbert Gerard, North Haven, Conn. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —



100 1070
30. JAN. 1969

The Upjohn Company, Kalamazoo, Mich., U.St.A.

Gegen hohe Temperaturen beständige Zellpolymere
und Verfahren zu deren Herstellung

Diese Erfindung bezieht sich auf ein neuartiges Verfahren zur Bereitung von Schaumstoffen geringer Dichte, welche gegen hohe Temperaturen beständig sind, und betrifft insbesondere ein Verfahren zur Bereitung von Zellpolymeren durch Polymerisieren von Polymethylen-polyphenyl-isocyanaten, sowie die in dieser Weise bereiteten Zellpolymeren.

Bisher sind zahllose Methoden zum Polymerisieren organischer Polyisocyanate unter Bildung sowohl zellförmiger als auch nichtzellförmiger Produkte beschrieben worden. Jedoch sind die Zellpolymeren auf Basis Polyisocyanat, welche nach den bisher beschriebenen Verfahren bereitet wurden, im allgemeinen diejenigen, bei denen die Hauptreaktion diejenige

909835/1433

der Polyurethanbildung ist. Die Polymerisation des Polyisocyanats findet entweder einhergehend mit der Polyurethanbildung statt, oder sie erfolgt als nachfolgende Stufe, nachdem die Polyurethanbildung stattgefunden hat, beispielsweise nach der Bildung eines Urethans mit endständigem Isocyanat. Wegen der darin anwesenden Polyurethanbindungen sind solche Produkte nicht hinreichend thermisch stabil und besitzen keine ausreichend niedrige Flammenausbreitungsbewertung, um den gegenwärtigen Anforderungen der Luftraum- und Konstruktionsunternehmen zu entsprechen. Außerdem besaßen die bisher erzeugten Polyisocyanat-Zellpolymeren so hohe Dichten, daß sie in handelsmäßigem Maßstab nicht wirtschaftlich produziert werden konnten. Polymere, welche die Eigenschaften hoher Temperatur-beständigkeit und geringer Flammenausbreitung zeigen, sind laufend stark gefragt, insbesondere bei Luftraum- und Einrichtungsbauindustrien, wo die Zellpolymeren allgemein als Bauisolation und thermische Schranken verwendet werden.

Typische Arbeitsweisen, nach denen ein kombiniertes Zellprodukt aus polyurethanpolymerisiertem Polyisocyanat bereitet wird, sind diejenigen, welche in den USA-Patentschriften 3 168 483 und 3 294 753 beschrieben sind. Die Offenbarung beider Patentschriften ist im wesentlichen die gleiche und zeigt die Verwendung eines Gemisches von Diazabicyclooctan(Triäthylendiamin) und einem Alkylenoxyd mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bei der Katalyse einer Reaktion zwischen einem Polyol und einem Polyisocyanat unter Bildung von Zellprodukten, wobei das Polyisocyanat in einer Menge im Überschuß des stöchiometrischen Anteils, welcher für die Polyurethanbildung erforderlich ist, verwendet wird. Die Patentschriften zeigen auch die Polymeri-

sation bestimmter Polyisocyanate unter Verwendung des obigen Amin-Alkylenoxyd-Gemisches in Abwesenheit von Polyol, wobei ein nichtzellförmiges Harz erzeugt wird. Jedoch ist nicht nahegelegt, daß die letztere Arbeitsweise zur Bereitung von Polymerschaumstoffen ausgebildet werden könnte, welche von Polyurethanbindungen frei sind.

Die USA-Patentschriften 2 979 485, 3 206 352 und 3 211 703 zeigen die Polymerisation von Mono- und Diisocyanaten in Anwesenheit eines Epoxydes und einer basischen Verbindung unter Bildung eines harzartigen Produktes, welches keine Zellstruktur besitzt. Diesen Patentschriften ist nicht die Anregung zu entnehmen, wie man aus solchen Systemen Zellprodukte bereiten könnte.

Es ist auch bekannt, daß man Polymerschaumstoffe durch Umsetzen von Polyisocyanaten mit Epoxyden in etwa stöchiometrischen Anteilen unter schaubildenden Bedingungen bereiten kann (siehe beispielsweise die USA-Patentschriften 3 198 851 und 3 242 108). Solche Arbeitsgänge beinhalten die tatsächliche gegenseitige Einwirkung des Polyisocyanats und des Epoxyds und sind klar verschieden von Arbeitsgängen, bei welchen das Epoxyd als Katalysator zum Anregen der Polymerisation des Polyisocyanats benutzt wird.

Nicholas und Gmitter, Journal of Cellular Plastics, Seiten 85 - 90, Januar 1965, beschreiben die Herstellung von Polymerschaumstoffen aus (von Toluoldiisocyanat abgeleiteten) Vorpolymeren mit endständigem Isocyanat unter Verwendung eines Trialkylamino-hexahydrotriazins oder eines Trialkylaminoalkylphenols allein oder in Kombination mit einem Polyepoxyharz als Katalysator. Die Offenbarung der französischen Patentschrift 1 441 565 dehnt diese Arbeitsweise auf die Bereitung sowohl von Schaumstoffen in einem Gang

(one-shot) als auch von Schaumstoffen auf der Basis von Vorpolymeren aus und lehrt die Bereitung solcher Schaumstoffe aus einer großen Vielzahl von Polyisocyanaten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird in das schaumbildende Gemisch ein Polyol einverleibt. Die gemäß diesen Lieteraturstellen erzeugten Schaumstoffe kennzeichnen sich durch relativ hohe Dichten und besitzen nur eine begrenzte Widerstandsfähigkeit, wenn sie hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Außerdem wurde gefunden, daß diese Schaumstoffe Flammausbreitungsbewertungen (gemessen nach dem Test ASTM E 84-61) aufweisen, welche nicht hinreichend niedrig sind, um die Verwendung für Bauzwecke wie Häuser, Amtsgebäude u.dgl., welche örtlichen Bauvorschriften unterliegen, zu erlauben.

Nunmehr wurde gefunden, daß es möglich ist, Polyisocyanat-Zellpolymere geringer Dichte zu bereiten, welche gegenüber thermischem Abbau höhere Beständigkeit und bemerkenswert niedrige Flammausbreitungsbewertungen aufweisen im Vergleich zu bisher erhältlichen Schaumstoffen dieses Typs. So wurde gefunden, daß es durch Verwenden von bestimmten Isocyanaten, nämlich Polymethylen-polyphenyl-polyisocyanaten mit einem Gehalt an 35 bis 85 Gew.-% Methylen-bis-(phenylisocyanat) möglich ist, Schaumstoffe zu erzeugen, welche unerwartet überlegene Eigenschaften gegenüber den Eigenschaften von Schaumstoffen aufweisen, welche aus dem bisher bekannten, breiten Bereich an Polyisocyanaten bereitet wurden. Diese Feststellung ist völlig neu und unerwartet und ist durch den Stand der Technik weder gelehrt noch nahegelegt. Diese Feststellung ist auch höchst wertvoll und bedeutet einen bemerkenswerten technischen Fortschritt. Ferner kann das erfindungsgemäße Verfahren leicht ausgebildet werden, daß man die gewöhnlich angewandten Schnellmischmaschinen zum Vermischen und Dispergieren von

Reaktionsgemischen für Polymerschäum u.dgl. verwenden kann. Diese neu getroffenen Feststellungen dehnen den Bereich der Anwendungen, für welche diese Materialien angepaßt werden können, stark aus.

Es werden hier gegen hohe Temperaturen beständige Zellpolymere mit geringer Flammausbreitung beschrieben. Diese Polymeren werden erhalten, indem man Polymethylenpolyphenyl-isocyanate mit einem Gehalt an 35 bis 85 Gew.-% Methylen-bis(phenylisocyanat) in Anwesenheit eines tertiären Amins und eines monomeren, homocyclischen Polyepoxyds und/oder eines Polyols polymerisiert. Die Menge an verwendetem tertiärem Amin beträgt etwa 0,01 Äquivalente bis etwa 0,25 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat. Die Menge an monomerem, homocyclischem Polyepoxyd beträgt etwa 0,0045 Äquivalente bis etwa 0,5 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat. Die Menge an Polyol beträgt etwa 0,01 Äquivalent bis etwa 0,3 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat. Die neuartigen Schaumstoffe sind zur Wärmeisolierung und für ähnliche Anwendungen brauchbar, wo den Erfordernissen der Beständigkeit gegen extreme Temperaturen und der geringen Flammenausbreitung Rechnung getragen werden muß.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist allgemein ein Verfahren zur Herstellung von gegen hohe Temperaturen beständigen Zellpolymeren mit geringer Flammenausbreitung, wobei sich das Verfahren dadurch kennzeichnet, daß man unter schäumbildenden Bedingungen zusammenbringt:

- (a) Ein Polyisocyanat mit einem Gehalt an etwa 35 bis etwa 85 Gew.-% Methylen-bis(phenylisocyanat);

- (b) etwa 0,01 bis etwa 0,25 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines tertiären Amins;
- (c) etwa 0 bis etwa 0,5 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines monomeren, homocyclischen Polyepoxyds;
- (d) etwa 0 bis etwa 0,3 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines Polyols mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 8 und einem mittleren Hydroxyläquivalentgewicht von etwa 30 bis etwa 1500,

wobei in dem Fall, daß kein Polyol (d) anwesend ist, das monomere, homocyclische Polyepoxyd (c) in einer Menge von etwa 0,0045 bis etwa 0,5 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat vorliegt, und in dem Fall, daß kein monomeres homocyclisches Polyepoxyd (c) anwesend ist, das Polyol (d) in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,3 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, vorliegt.

Die Erfindung bezieht sich auch auf die Zellpolymeren, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. nach jeder beliebigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die angewandte Arbeitsweise im wesentlichen diejenige, welche bisher beschrieben wurde (siehe beispielsweise französische Patentschrift 1 441 565), wobei jedoch der grundsätzliche, höchst bemerkenswerte Unterschied die Verwendung eines besonderen Polyisocyanats ist, nämlich eines Polyisocyanats mit einem Gehalt an etwa 35 bis etwa

85 Gew.-% Methylen-bis(phenylisocyanat). Es werden die verschiedenen Komponenten des Schaumreaktionsgemisches, nämlich Polyisocyanat, das tertiäre Amin, das Polyepoxyd und/oder das Polyol, das nachstehend definierte Blähmittel und andere Bestandteile, welche, wie nachstehend erörtert, verwendet werden können, in passenden Mengenteilen zusammengebracht, wobei man ein hinreichendes Rühren anwendet, um Homogenität des sich ergebenden Gemisches zu gewährleisten. Das Vermischen der Komponenten in dieser Weise kann von Hand durchgeführt werden, wenn man in kleinem Maßstab arbeitet, doch vorteilhafterweise nimmt man das Vermischen unter Anwendung der verschiedenen Misch- und Dispergiervorrichtungen vor, welche üblicherweise bei der Herstellung von Polymerschaumstoffen verwendet werden (siehe beispielsweise Ferrigno, "Rigid Plastic Foams", Reinhold Publishing Corporation, New York, 1963).

Wie oben dargelegt, sind die hauptsächlichen Komponenten des Schaumreaktionsgemisches das nachstehend definierte Polyisocyanat (I), das Blähmittel, das nachstehend definierte, tertiäre Amin (III) und, zusätzlich zu diesen wesentlichen Komponenten, entweder ein nachstehend definiertes, monomeres, homocyclisches Polyepoxyd (II), oder ein nachstehend definiertes Polyol (IV) oder eine Kombination des monomeren, homocyclischen Polyepoxyds (II) und des Polyols (IV). Wenn das monomere, homocyclische Polyepoxyd (II) in Abwesenheit eines Polyols (IV) verwendet wird, so muß das Polyepoxyd (II) dann in mindestens der Minimalmenge, d.h. 0,0045 Äquivalente je Äquivalent des oben dargelegten Polyisocyanats (I) anwesend sein. Wenn, in ähnlicher Weise, das Polyol (IV) in Abwesenheit von Polyepoxyd (II) verwendet wird, so muß das Polyol (IV) in mindestens der Minimalmenge, d.h. 0,01 Äquivalente je Äquivalent des oben dargelegten Polyisocyanats (I)

anwesend sein. Wenn das Polyol (IV) und das Polyepoxyd (II) beide zusammen angewandt werden, so darf die kombinierte Menge dieser beiden Komponenten nicht mehr als 0,6 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat (I) betragen.

Die Polyisocyanatkomponente (I), welche das Ausgangsmaterial bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, ist ein Polyisocyanat mit einem Gehalt an etwa 35 bis etwa 85 Gew.-% Methylen-bis(phenylisocyanat), wobei der Rest dieses Polyisocyanats aus nahe verwandten Polyisocyanaten höheren Molekulargewichts und höherer Funktionalität besteht.

Das Polyisocyanat (I) umfaßt daher (a) Polymethylen-polyphenyl-polyisocyanate, welche einen Gehalt an Methylen-bis(phenylisocyanat) in dem obigen Bereich aufweisen und welche sich durch Phosgenierung von Polyamingemischen ableiten, die durch saure Kondensation von Anilin und Formaldehyd erhalten werden; und (b) Polyisocyanate mit einem Gehalt an Methylen-bis(phenylisocyanat) in dem obigen Bereich, welche durch chemische Modifizierung von Methylen-bis(phenylisocyanat) selbst erhalten werden und welche hier als "modifizierte" Methylen-bis(phenylisocyanate) bezeichnet sind.

Die modifizierten Methylen-bis(phenylisocyanate) umfassen Methylen-bis(phenylisocyanat), und zwar sowohl das 4.4'-Isomere als auch Gemische des 4.4'-Isomeren und des 2.4'-Isomeren, welche zur Umwandlung eines untergeordneten Anteils, gewöhnlich weniger als 25 Gew.-% des Ausgangsmaterials, in eine künstliche Abwandlung dieses Ausgangsmaterials behandelt worden sind. Beispielsweise kann das organische Polyisocyanat Methylen-bis(phenylisocyanat) sein, welches in eine stabile Flüssigkeit bei Temperaturen

von etwa 15° C umgewandelt worden ist [Methylen-bis(phenylisocyanat) ist normalerweise bei Umgebungstemperatur ein Feststoff mit einem Schmelzpunkt der Größenordnung 35 bis 42° C], indem man bei etwa 160° C bis etwa 250° C in Anwesenheit von etwa 0,1 bis etwa 3 % eines Trialkylphosphates wie Triäthylphosphat erhitzt. Dieses Erhitzen kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden und die Zeitdauer, während man das Erhitzen ausführt, variiert gemäß der angewandten Reaktionstemperatur. Die Bedingungen der Erhitzungszeit und der Reaktionstemperatur, welche erforderlich sind, um einen besonderen Ansatz Methylen-bis(phenylisocyanat) in ein stabiles, flüssiges Produkt umzuwandeln, kann leicht empirisch bestimmt werden. Im allgemeinen werden solche Behandlungen unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß das Isocyanatäquivalent sich von einem Anfangswert von 125 - entsprechend dem Methylen-bis(phenylisocyanat), welches ursprünglich als Ausgangsmaterial anwesend ist - auf einen Wert im Bereich von 130 bis 175 ändert. Die zur Bereitung der obigen Materialien angewandten Verfahren sind vorteilhafterweise diejenigen, welche in der belgischen Patentschrift 678 773 beschrieben sind.

Veranschaulichend für andere modifizierte Methylen-bis(phenylisocyanate) sind die Produkte, welche man durch Behandeln von Methylen-bis(phenylisocyanat) [entweder reines 4.4'-Isomeres oder Gemische des letzteren mit den 2.4'-Isomeren] mit einer untergeordneten Menge eines Carbodiimids, beispielsweise gemäß der in der britischen Patentschrift 918 454 beschriebenen Arbeitsweise erhält. Ein untergeordneter Anteil des Methylen-bis(phenylisocyanats) wird dadurch in das entsprechende isocyanato-substituierte Carbodiimid umgewandelt und man erhält ein Gemisch eines überwiegenden Anteiles unveränderten Aus-

gangsmaterials und eines untergeordneten Anteiles dieses isocyanato-substituierten Carbodiimids.

Die Polymethylen-polyphenyl-polyisocyanate (a), welche als Polyisocyanatkomponente (I) im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind allgemein bekannt und werden durch Phosgenierung von Gemischen der entsprechenden methylenüberbrückten Polyphenyl-polyamine erhalten. Die Letzteren wiederum werden gewonnen durch gegenseitige Einwirkung von Formaldehyd, Salzsäure und primären aromatischen Aminen, wie Anilin, o-Chloranilin, o-Toluidin u.dgl., wobei man bekannte Arbeitsgänge anwendet (siehe beispielsweise die USA-Patentschriften 2 683 730, 2 950 263, und 3 012 008, die kanadische Patentschrift 700 026 und die deutsche Auslegeschrift 1 131 877).

Diese Polymethylen-polyphenyl-isocyanate enthalten im allgemeinen etwa 35 bis etwa 85 Gew.-% Methylen-bis-(phenylisocyanate), wobei der Rest dieses Gemisches Polymethylen-polyphenyl-isocyanate einer Funktionalität von höher als 2,0 sind. Die gesamte mittlere Funktionalität eines besonderen Gemisches steht natürlich in direkter Beziehung zu den Anteilen der verschiedenen Polymethylen-polyphenyl-isocyanate im Gemisch. Die letzteren Anteile entsprechen im wesentlichen den Anteilen der methylenüberbrückten Polyphenyl-polyamine im Zwischengemisch der Polyamine, welches zur Gewinnung des Isocyanates phosgeniert wird. Der gewünschte Anteil an methylenüberbrückten Polyphenyl-polyaminen in diesem Gemisch wird im allgemeinen gesteuert, indem man das Verhältnis von Anilin oder anderen aromatischen Aminen zum Formaldehyd bei der anfänglichen Kondensation variiert. Wenn man beispielsweise ein Verhältnis von etwa 4 Mol

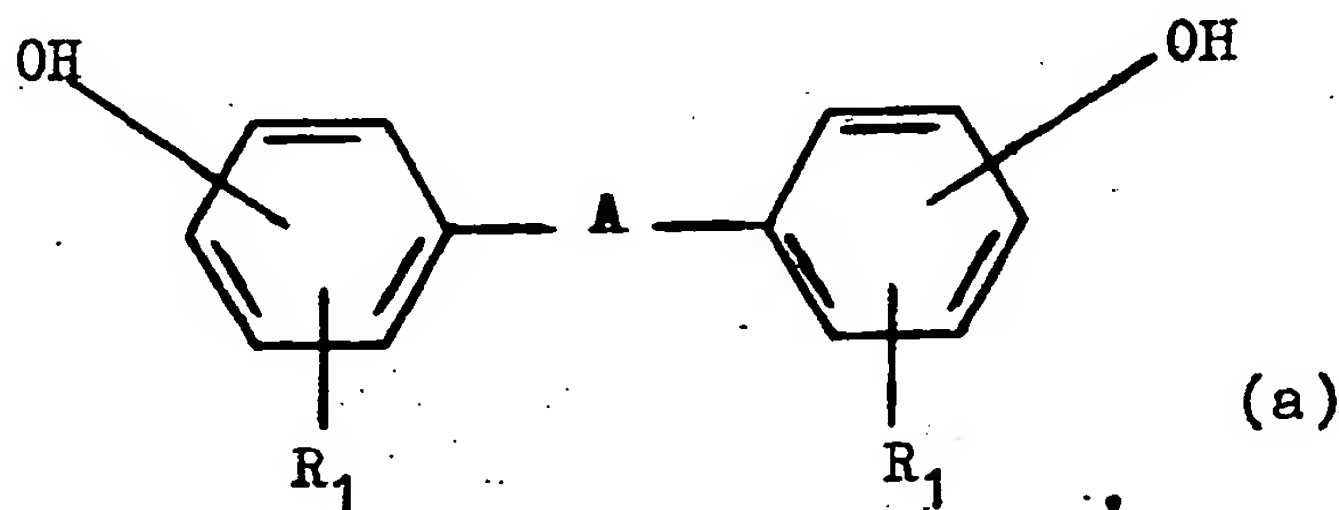
Anilin zu 1,0 Mol Formaldehyd anwendet, so erhält man ein Polyamingemisch mit einem Gehalt an etwa 85 Gew.-% Methylen-dianilinen. Bei Verwendung eines Verhältnisses von etwa 4 Mol Anilin zu etwa 2,6 Mol Formaldehyd erhält man ein Gemisch von Polyaminen mit einem Gehalt an etwa 35 Gew.-% Methylen-dianilinen. Polyamingemische mit einem Gehalt an Methylen-dianilinanteilen, welche zwischen diesen Grenzen liegen, können erhalten werden, indem man das Verhältnis von Anilin zu Formaldehyd in geeigneter Weise einstellt.

Besonders bevorzugt als Polyisocyanatkomponente (I) bei der Herstellung der erfindungsgemäßen, hochtemperaturbeständigen Polymeren, sind diejenigen Polymethylen-polyphenyl-isocyanate, welche wärmebehandelt worden sind, um die Viscosität zur maschinellen Handhabung des Produktes geeigneter zu machen. Solche Behandlungen werden bei Temperaturen von etwa 150° C bis etwa 300° C unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß die Viscosität (bei 25° C) sich auf etwa 800 bis 1500 Centipoise steigert. Das bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren hoher Temperaturbeständigkeit am bevorzugtesten verwendete organische Polyisocyanat (I) ist das Polymethylen-polyphenyl-polyisocyanat, welches etwa 50 Gew.-% Methylen-bis(phenylisocyanate) enthält und welches in obiger Weise behandelt worden ist, so daß die endgültige Viscosität (bei 25° C) auf etwa 1000 Centipoise gesteigert worden ist.

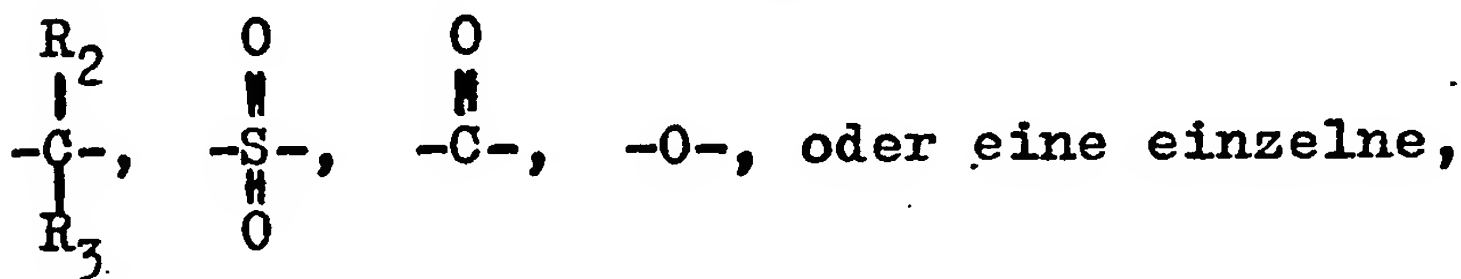
Das Polyepoxyd (II), welches bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Komponente des schaumbildenden Gemisches verwendet wird, kann jedes monomere, homocyclische Polyepoxyd sein. Solche Epoxyde zeichnen sich durch die Anwesenheit mindestens zweier Epoxydgruppen aus, von denen jede in einem Substituenten vorhanden ist,

welcher an eine cyclische Kohlenwasserstoffverbindung angegliedert oder mit einem nichtaromatischen Ring in einer cyclischen Kohlenwasserstoffverbindung verschmolzen ist. Beispiele solcher monomerer homocyclischer Polyeoxyde sind:

- 1) Die Glycidyläther von mehrwertigen, ein-kernigen Phenolen und der Phenole mit kondensierten Ringsystemen wie Resorcin, Hydrochinon, Brenzcatechin, Saligenin, Phloroglucin, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin u.dgl.;
- 2) Die Glycidyläther mehrkerniger Phenole mit nichtkondensierten Ringen der allgemeinen Formel:



in welcher R_1 0 bis 4 Substituenten aus der Klasse Halogen und niederes Alkyl bedeuten, und A eine Brückengruppe bedeutet, welche

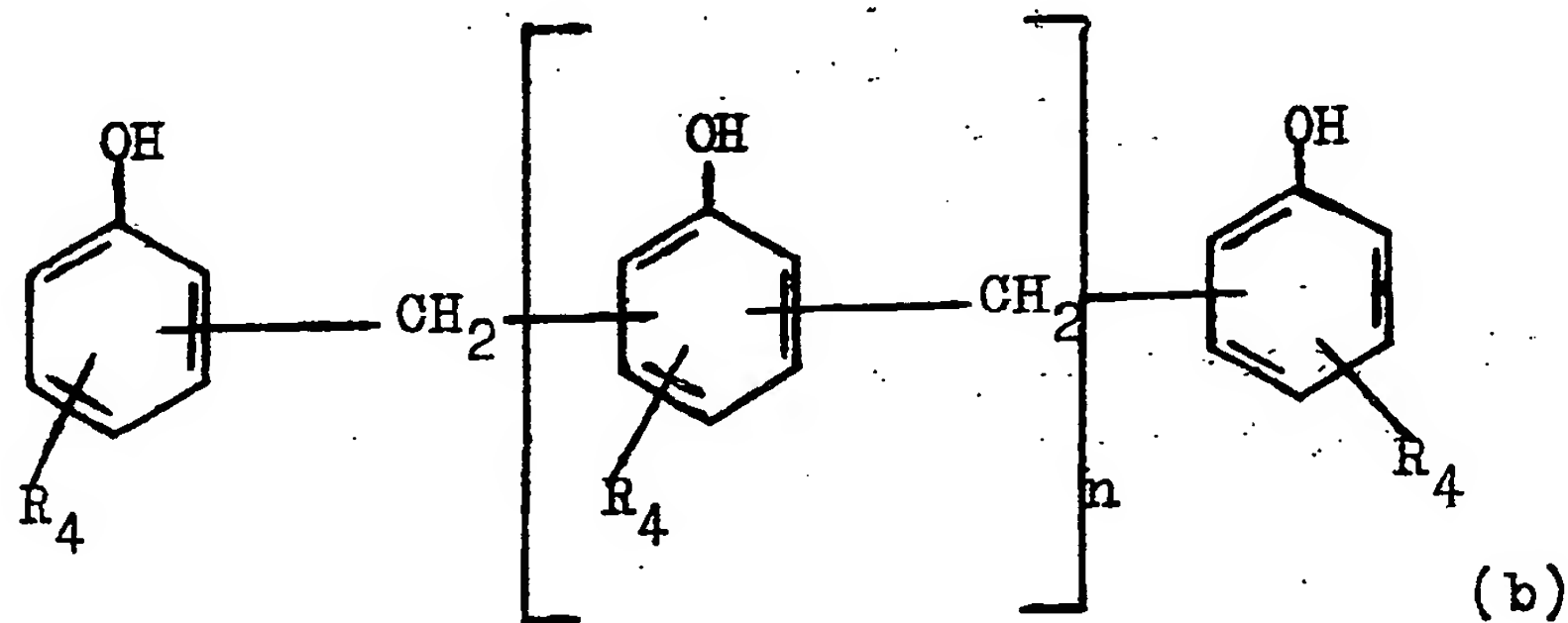


kovalente Bindung ist, wobei R_2 und R_3 je eine Hälfte aus der Klasse Wasserstoff, niederes Alkyl, niederes Cycloalkyl und Aryl bedeuten. Veranschaulichend für solche Verbindungen sind die bis(Glycidyläther) von:

4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon,
 4,4'-Dihydroxybiphenyl,
 4,4'-Dihydroxybenzophenon,
 Di(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol F),
 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)butan (Bisphenol B),
 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A),
 1,1-Di(4-hydroxyphenyl)propan,
 3,3-Di(3-hydroxyphenyl)pentan,
 2-(3-Hydroxyphenyl)-2-(4'-hydroxyphenyl)butan,
 1-Phenyl-1-(2-hydroxyphenyl)-1-(3'-hydroxyphenyl)propan,
 1-Phenyl-1,1-di(4-hydroxyphenyl)butan,
 1-Phenyl-1,1-di(4-hydroxyphenyl)pentan,
 1-Tolyl-1,1-di(4-hydroxyphenyl)äthan,
 bis(3-Brom-4-hydroxyphenyl)methan,
 2,2-bis(3-Brom-4-hydroxyphenyl)propan,
 bis(3-Brom-4-hydroxyphenyl)diphenylmethan,
 1,1-bis(3-Brom-4-hydroxyphenyl)-1-(2,5-dibromphenyl)äthan,
 2,2-bis(3-Brom-4-hydroxyphenyl)propionitril,
 bis(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)methan,
 2,2-bis(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)propan,
 bis(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)diphenylmethan,
 1,1-bis(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)-1-(2,5-dibromphenyl)äthan,
 bis(3-Brom-4-hydroxyphenyl)sulfon,
 bis(3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl)sulfon;

3) Die Glycidyläther von Novolackharzen. Die Novolackharze sind Produkte, welche durch saure Kondensation

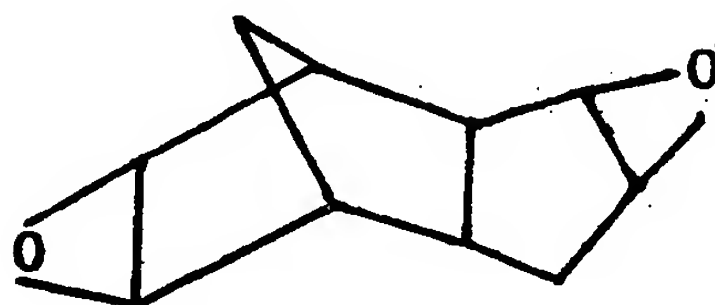
von Phenol oder eines substituierten Phenols mit Formaldehyd erhalten werden. Sie werden üblicherweise durch die allgemeine Formel:



wiedergegeben, in welcher n einen mittleren Wert von etwa 8 bis 12 besitzt und R_4 0 bis 4 Substituenten bedeuten, welche Halogene oder niedere Alkylgruppen sind. Es soll verstanden werden, daß die obige Formel stark idealisiert ist und nur eine Annäherung ist (siehe beispielsweise Carswell, "Phenoplasts", Seiten 29-35, Interscience, New York, 1947). Es steht ein weiter Bereich an Novolackharzen unterschiedlicher Molekulargewichte im Handel zur Verfügung, wovon alle annähernd durch die obige Formel wiedergegeben werden. Da die Klasse der Novolackharze dem Fachmann bekannt ist, seien die Epoxyde, welche hiervon durch Umwandlung der Novolacke in ihre Glycidyläther abgeleitet werden (durch übliche Arbeitsgänge, beispielsweise Reaktion mit Epichlorhydriden), nachstehend als "Novolackharz-Glycidyläther" bezeichnet;

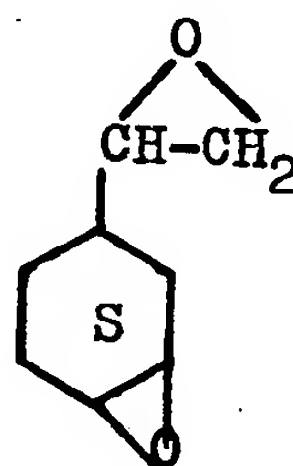
- 4) Dicyclopentadien-dioxyd, d.h. die Verbindung mit der Formel:

- 15 -



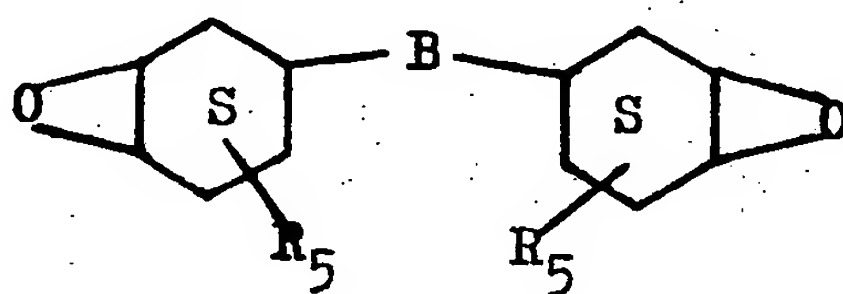
(c)

- 5) Vinyl-cyclohexen-dioxyd, d.h. die Verbindung der Formel:



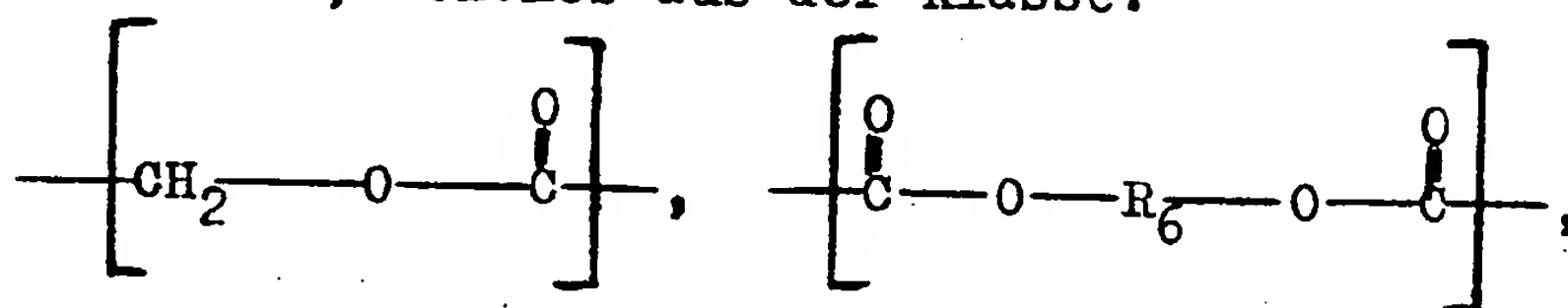
(d)

- 6) Die Dicyclohexyloxyd-carboxylate der allgemeinen Formel:

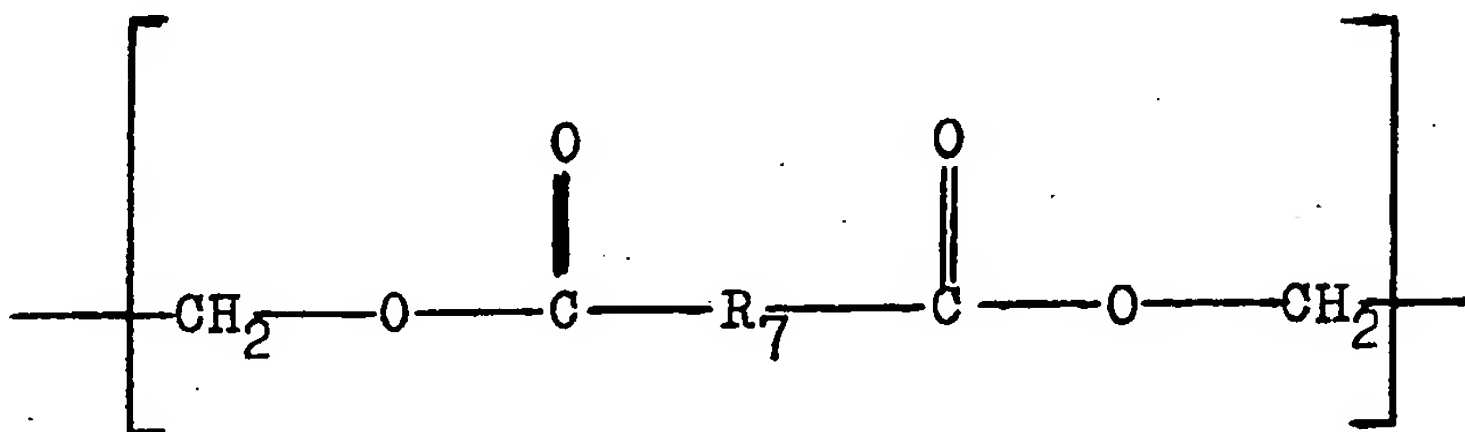


(e)

in welcher R_5 in jedem Falle 0 bis 9 niedere Alkylgruppen bedeutet und B ein zweiwertiges Radikal ist, welches aus der Klasse:



und



ausgewählt ist, wobei R_6 aus der Klasse niederes Alkylen und niederes Oxyalkylen ausgewählt ist und R_7 aus der Klasse niederes Alkylen und Arylen ausgewählt ist. Beispiele der Dicyclohexyloxycarboxylate sind:

3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat,
 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexylcarboxylat,
 bis(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)maleat,
 bis(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)succinat,
 Äthylenglycol-bis(3,4-epoxycyclohexancarboxylat),
 2-Äthyl-1,3-hexandiol-bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexancarboxylat) u.dgl.

Der Ausdruck "niederes Alkyl" wie er in dieser Beschreibung und der Anspruchsfassung gebraucht wird, bedeutet Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und deren isomere Formen. Der Ausdruck "Halogen" bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Jod. Der Ausdruck "niederes Alkylen" bedeutet Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Methylen, Äthylen, 1.3-Propylen, 1.4-Butylen, 2.3-Butylen, 1.6-Hexylen und dergleichen. Der Ausdruck "niederes Cycloalkyl" bedeutet Cycloalkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl. Der Ausdruck "niederes Oxyalkylen" bedeutet niederes Alkylen wie oben definiert, welches durch das Radikal

-O- unterbrochen ist. Der Ausdruck "Arylen" bedeutet ein zweiwertiges Radikal wie Phenylen, Tolylen, Xylylen, Biphenylylen u.dgl., welches sich von einem aromatischem Kohlenwasserstoff durch Entfernen je eines Wasserstoffatomes von zwei Kohlenstoffatomen des Kerns ableitet. Der Ausdruck "Aryl" bedeutet den Teil, welcher durch Entfernen eines Wasserstoffatomes aus einem aromatischem Kohlenwasserstoff mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen einschließlich, erhalten wird. Veranschaulichende Arylteile sind Phenyl, Toly, Xylyl, Biphenylyl, Naphthyl u.dgl.

Die monomeren homocyclischen Polyepoxyde welche oben beschrieben und beispielhaft angegeben sind, sind größtenteils bekannt und können nach dem Fachmann bekannten Methoden bereitet werden (siehe beispielsweise Lee und Neville, "Epoxy Resins", McGraw-Hill Book Company, New York (1957), USA-Patentschriften 2 633 458, 2 716 123, 2 745 847, 2 745 285, 2 872 427, 2 902 518, 2 884 408, 3 268 619, 3 325 452 und britische Patentschrift 614 235.

Wenn auch irgendeine der oben angegebenen monomeren, homocyclischen Polyepoxydverbindungen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen, hochtemperaturbeständigen Polymeren verwendet werden kann, so sind doch die bevorzugten Verbindungen für diesen Zweck diejenigen der oben angegebenen Gruppen 1) und 2), nämlich die Glycidyläther mehrwertiger, einkerniger Phenole und der Phenole mit kondensierten Ringsystemen und die Glycidyläther nichtkondensierter mehrkerniger Phenole der obigen Formel (a). Die Verwendung von Epoxyden dieser beiden Klassen führt zu erfindungsgemäßen Zellpolymeren, welche die höchste Beständigkeit gegen Deformation durch Hitze und die geringste Flammausbreitungsbewertung der Zellpolymeren dieser Klasse besitzen. Es wurde gefunden, daß innerhalb dieser besonderen Gruppen

von Polyepoxyden diejenigen, welche sich von den Phenolen der obigen Formel (a) ableiten, in welcher jedes der R₁ Halogen bedeuten, am meisten bevorzugt sind, denn sie führen zu Zellpolymeren mit der höchsten Beständigkeit gegen Flammausbreitung und Hitzedeformation.

Die tertiären Amine (III), welche beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, sind diejenigen welche gewöhnlich verwendet werden, um die Reaktion zwischen einer Isocyanatgruppe und einem aktiven Wasserstoffatom zu katalysieren. Solche Katalysatoren sind eine Gruppe von Verbindungen welche auf dem Gebiet der Polyurethansynthese bekannt sind (siehe beispielsweise Saunders und Mitarbeiter, Polyurethanes, Chemistry and Technology, Teil I, Seiten 228 - 230, Interscience Publishers, New York, 1964, ferner Burkus, J., Journal of Organic Chemistry, 26, Seiten 779 - 782, 1961.

Vertreter dieser tertiären Aminkatalysatoren sind: N,N-Dialkylpiperazine wie N,N-Dimethylpiperazine, N,N-Diäthylpiperazin und dgl., Trialkylamine wie Trimethylamin, Triäthylamin, Tributylamin u.dgl.; 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan, häufiger bezeichnet als Triäthylendiamin und deren niedere Alkylderivate wie 2-Methyl-triäthylendiamin, 2,3-Dimethyltriäthylendiamin, 2,5-Diäthyl-triäthylendiamin und 2,6-Diisopropyl-triäthylendiamin; N,N',N"-Trialkylaminoalkylhexahydrotriazine wie N,N',N"-tris(Dimethylaminomethyl)hexahydrotriazin, N,N',N"-tris(Dimethylaminoäthyl)hexahydrotriazin, N,N',N"-tris(Dimethylaminopropyl)hexahydrotriazin, N,N',N"-tris(Diäthylaminoäthyl)hexahydrotriazin u.dgl.; einwertige Mono-, Di-, und Tri-(dialkylaminoalkyl)phenole oder -thiophenole wie 2-(Dimethylaminomethyl)phenol, 2-(Dimethylaminobutyl)phenol, 2-(Diäthylaminoäthyl)phenol, 2-(Diäthylaminobutyl)phenol, 2-(Dimethylaminomethyl)thiophenol, 2-(Diäthyl-

aminoäthyl)thiophenol, 2,4-bis(Dimethylaminoäthyl)phenol, 2,4-bis(Diäthylaminobutyl)phenol, 2,4-bis(Dipropylaminoäthyl)phenol, 2,4-bis(Dimethylaminoäthyl)thiophenol, 2,4-bis(Diäthylaminopropyl)thiophenol, 2,4-bis(Dipropylaminoäthyl)thiophenol, 2,4,6-tris(Dimethylaminoäthyl)phenol, 2,4,6-tris(Diäthylaminoäthyl)phenol, 2,4,6-tris(Dimethylaminobutyl)phenol, 2,4,6-tris(Dipropylaminomethyl)phenol, 2,4,6-tris(Diäthylaminoäthyl)thiophenol, 2,4,6-tris(Dimethylaminoäthyl)thiophenol u.dgl.; N,N,N',N'-Tetraalkylalkylendiamine wie N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin, N,N,N',N'-Tetraäthyläthylendiamin u.dgl.; N,N-Dialkylcyclohexylamine wie N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diäthylcyclohexylamin u.dgl.; N-Alkylmorpholine wie N-Methylmorpholin, N-Äthylmorpholin u.dgl.; N,N-Dialkylalkanolamine wie N,N-Dimethyläthanolamin, N,N-Diäthyläthanolamin u.dgl.; N,N,N',N'-Tetraalkylguanidine wie N,N,N',N'-Tetramethylguanidin, N,N,N',N'-Tetraäthylguanidin u.dgl.

Die bevorzugten tertiären Aminkatalysatoren zur Verwendung beim erfindungsgemäßen Verfahren sind die Triäthylendiamine, wie N,N',N'' Tris(Alkylaminoalkyl)hexahydrotriazine, die mono-(dialkylaminoalkyl)phenole und die 2,4,6-tris(Alkylaminoalkyl)phenole. Unter einem besonderen Gesichtspunkt der Erfindung weist der bevorzugteste tertiäre Aminkatalysator ein Gemisch aus einem N,N',N''-tris(Alkylaminoalkyl)hexahydrotriazin und einem Mono(dialkylaminoalkyl)phenol auf.

Die Menge an tertiärem Amin (III), welche bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zellpolymeren im Schaumreaktionsgemisch verwendet wird, kann in angemessener Weise über einen weiten Bereich variieren, was davon abhängig ist, ob ein monomeres, homocyclisches Polyepoxyd (II) verwendet wird. Wenn nämlich ein monomeres, homocyclisches Polyepoxyd (II) in Verbindung mit dem tertiären Amin

(III) verwendet wird, so wurde es als vorteilhaft befunden, das tertiäre Amin in einer Menge entsprechend von etwa 0,02 bis etwa 0,09 Äquivalenten je Äquivalent Polyisocyanat (I) und vorzugsweise von etwa 0,02 bis etwa 0,05 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat (I) zu verwenden. Wenn ein monomeres, homosyclisches Polyepoxyd in Verbindung mit dem tertiären Amin (III) nicht benutzt wird, so beträgt die Menge an tertiärem Amin (III), welche bei der Bereitung der neuartigen, erfindungsgemäßen hochtemperaturbeständigen Polymeren angewandt wird, vorteilhafterweise etwa 0,01 bis etwa 0,25 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat (I), und vorzugsweise etwa 0,05 bis etwa 0,15 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat (I). Unter "Äquivalente" tertiäres Amin ist das chemische Äquivalent zu verstehen, d.h. das Molekulargewicht des tertiärenamins dividiert durch die Anzahl im Molekül anwesender tertiärer Aminogruppen. Das Äquivalentgewicht, gleichgültig, in welchen Gewichtseinheiten d.h. Gramm, Pfund, Tonnen, ausgedrückt, wird angewandt, um die anderen Komponenten des Reaktionsgemisches zu bezeichnen.

Falls das Polyepoxyd (II) als Komponente bei der Bereitung der neuartigen, erfindungsgemäßen Hochtemperaturzellpolymere gebraucht wird, wird es angewandt und ist vorteilhafterweise in einer Menge innerhalb des Bereiches von etwa 0,0045 bis etwa 0,5 Äquivalenten je Äquivalent Polyisocyanat (I) anwesend. Vorzugsweise wird das Epoxyd (II) im Reaktionsgemisch in einer Menge innerhalb des Bereiches von etwa 0,08 bis etwa 0,2 Äquivalenten je Äquivalent Polyisocyanat (I) angewandt. Der Ausdruck "Äquivalent" wie er im Bezug auf das Polyepoxyd (II) angewandt wird, bedeutet das Molekulargewicht des Letzteren, dividiert durch die Anzahl an Epoxydgruppen, welche

im Molekül anwesend sind. Das Äquivalentgewicht wird ausgedrückt in irgendwelchen Einheiten, d.h. Gramm, Pfund, Tonnen usw., welche gebraucht werden, um die Mengen der anderen Komponenten im Reaktionsgemisch zu bezeichnen.

Die Polyole (IV), welche bei der Bereitung der neuen erfindungsgemäßen Polymere verwendet werden, sind vorteilhafterweise diejenigen mit mittleren Hydroxyläquivalentgewichten (d.h. Molekulargewicht des Polyols dividiert durch die Anzahl Hydroxylgruppen) von etwa 30 bis etwa 1500, welche etwa 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen je Molekül aufweisen. Vorzugsweise besitzen die Polyole (IV) mittlere Hydroxyläquivalentgewichte von etwa 90 bis etwa 500 und weisen etwa 3 bis etwa 6 Hydroxylgruppen je Molekül auf.

Die Menge an Polyol (IV), welche, wenn verwendet, in das Polymerreaktionsgemisch einverleibt wird, beträgt vorteilhafterweise wenigstens 0,01 bis etwa 0,3 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat (I). Vorzugsweise wird das Polyol (IV) in einer Menge von etwa 0,09 bis etwa 0,2 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat (I) verwendet. Das Polyol (IV) kann dem Reaktionsgemisch als getrennte Komponente oder als vorgebildetes Gemisch mit einer oder mehreren anderen Komponenten des Reaktionsgemisches zugesetzt werden.

Veranschaulichende Polyole (IV), welche innerhalb der obigen Grenzen von Äquivalentgewicht und Funktionalität liegen und bei der Bereitung der Hochtemperaturschaumstoffe gemäß dem Verfahren der Erfindung verwendet werden können, sind:

- 1) Polyäther, beispielsweise Polyoxyalkylenglycole wie die Polyoxyäthylenglycole, welche durch Zusetzen von Äthylenoxyd zu Wasser, Äthylenglycol

oder Diäthylenglycol bereitete werden, Polyoxypropylenglycole, welche durch Zusetzen von 1.2-Propylenoxyd zu Wasser, Propylenglycol oder Dipropylenglycol gewonnen werden, gemischte Oxyäthylen-oxypropylen-polyglycole, welche in ähnlicher Weise unter Verwendung eines Gemisches von Äthylenoxyd und 1.2-Propylenoxyd bereitete werden; Polyätherglycole, welche durch Umsetzen von Äthylenoxyd, Propylenoxyd oder deren Gemischen mit 1- oder mehrkernigen, mehrwertigen Phenolen, beispielsweise Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Orcin, 2.2-bis(Hydroxyphenyl)propan, bis(p-hydroxyphenyl)methan u.dgl. bereitete werden; Polyäther, welche durch Umsetzen von Äthylenoxyd, Propylenoxyd oder deren Gemischen mit aliphatischen Polyolen wie Glycerin, Trimethylolpropan, 1.2.6-Hexantriol, Pentaerythrit, Sorbit, Sucrose oder den Alkylglycosiden, beispielsweise den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und 2-Äthylhexyl-arabinosiden, -xylosiden, -fructosiden, -glucosiden, -rhamnosiden usw. bereitete werden; Polyäther, welche durch Umsetzen von Äthylenoxyd, Propylenoxyd oder deren Gemischen mit alicyclischen Polyolen wie Tetramethylolcyclohexanol bereitete werden; Polyole, welche einen heterocyclischen Kern enthalten wie 3.3.5-tris(Hydroxymethyl)-5-methyl-4-hydroxytetrahydropyran und 3.3.5.5-Tetrakis(hydroxymethyl)-4-hydroxytetrahydropyran, oder Polyole, welche einen aromatischen Kern enthalten wie 2.2-bis(Hydroxyphenyl)äthanol, Pyrogallol, Phloroglucin, Tris(hydroxyphenyl)alkane, beispielsweise 1.1.3-tris(hydroxyphenyl)äthane

und 1.1.3-tris(hydroxyphenyl)propane usw., Tetrakis(hydroxyphenyl)-alkane, beispielsweise 1.1.3.3-Tetrakis(hydroxy-3-methylphenyl)-propane, 1.1.4.4-Tetrakis(hydroxyphenyl)butane u.dgl.;

- 2) Polyolgemische, welche ein Polyoladdukt aufweisen, welches dadurch hergestellt wurde, daß man unter Hydroxyalkylierungsbedingungen 2 bis 20 Molekularäquivalente Äthylenoxyd, Propylenoxyd oder 1.2-Butylenoxyd oder deren Gemische mit einem Aminäquivalent eines Polyamingemisches mischt, wobei 100 Teile des Polyamingemisches 30 bis 90 Teile Methylendianiline enthalten und die restlichen Teile Triamine und Polyamine höheren Molekulargewichtes sind, wobei das Polyamingemisch durch saure Kondensation von Anilin und Formaldehyd gebildet worden ist;
- 3) Polyole, welche durch Mannich-Kondensation einer phenolischen Verbindung mit Formaldehyd und einem Alkanolamin erhalten wurden, sowie deren Alkylenoxydaddukte (siehe beispielsweise USA-Patentschrift 3 297 597);
- 4) hydroxyalkylierte, aliphatische Diamine wie N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)äthylen-diamin;
- 5) hydroxyalkylierte Isocyanursäure wie Tris(2-hydroxyäthyl)isocyanurat u.dgl.
- 6) Polyesterpolyole, welche aus zweibasischen Carbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen be-

reitet wurden. Die zweibasischen Carbonsäuren, welche zur Herstellung der Polyester brauchbar sind, besitzen keine anderen, aktive Wasserstoffatome enthaltende funktionelle Gruppen als ihre Carboxylgruppen. Sie sind vorzugsweise gesättigt. Säuren wie Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure sind geeignet. Die Anhydride dieser Säuren können ebenfalls verwendet werden. Die Polyolkomponente bzw. -komponenten des Polyesters sind vorzugsweise dreiwertige Alkohole wie Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Mannit, 1.2.6-Hexantriol, Glycerin und Pentaerythrit. Gemische zweier oder mehrerer solcher Polyole können verwendet werden. Zusätzlich kann beim Verestern der zweibasischen Carbonsäure auch ein Gemisch von einem oder mehreren dieser dreiwertigen Alkohole mit einer untergeordneten Menge eines zweiwertigen Alkohols wie Äthylenglycol, Diäthylenglycol, 1.2-Propylenglycol, 1.4-Butandiol, Cyclohexandiol u.dgl. verwendet werden.

Besonders brauchbare Polyole zur Verwendung beim erfindungsgemäßen Verfahren sind diejenigen Polyole, welche Phosphor und/oder Chlor und Brom enthalten, wie beispielsweise: Die Polyesterpolyole auf Basis Chlorendinsäure*(chlorendic acid), Tetrabromphthalsäure und Tetrachlorphthalsäure oder deren entsprechenden Anhydride (siehe beispielsweise USA-Patentschriften 2 865 869, 3 018 256, 3 058 925, 3 098 047 und 3 214 392). Im allgemeinen sind diese Polyesterpolyole Feststoffe und erfordern ein Vermischen mit einem Polyol niedriger Viscosität, bevor man mit den verschiedenen anderen Komponenten des hochtemperaturbeständigen, Zellreaktionsgemisches vermischt. Als Verdünnungsmittel für die vorgenannten, halo-

* Hexachlor-endo-methylen-tetrahydrophthalsäure

genierten, Polyesterpolyole kann man irgendeinen der obigen Polyäther mit Viskositäten unterhalb etwa 20000 Centipoise bei 25° C verwenden, vorausgesetzt, daß die gesamte Hydroxylfunktionalität und das Äquivalentgewicht der sich ergebenden Gemische innerhalb der oben dargelegten Grenzen liegt.

Veranschaulichend für Polyätherpolyole, welche als Verdünnungsmittel für die obigen halogenierten Polyesterpolyole verwendet werden können, sind die Polyoxyalkylenglycole wie Diäthylenglycol, Dipropylenglycol u.dgl., und die alkoxylierten aliphatischen Polyole wie Glycerin, Sorbit, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1.2.6-Hexantriol u.dgl. Ganz allgemein jedoch sind die bevorzugten Polyätherpolyole die Polyoxyalkylenglycole, welche in einer Menge verwendet werden, die etwa 20 bis etwa 50 Gew.-% des Polyolgemisches entspricht. Die bevorzugten Polyesterpolyole sind diejenigen, welche das Reaktionsprodukt von Chlorendinsäure oder deren Anhydrid mit einem mehrwertigen Alkohol wie Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan und 1.2.6-Hexantriol aufweisen.

Wenn ein wie oben definiertes Polyol (IV) als Komponente des schaubildenden Gemisches verwendet wird, so kann man dieses Polyol (IV) als getrennte Komponente dem Reaktionsgemisch zusetzen oder man kann es mit irgendeiner oder mehreren der anderen Komponenten vermischen oder man kann es teilweise oder gesamt mit dem Polyisocyanat (I) vorreagieren lassen, um ein Vorpolymeres mit endständigem Isocyanat zu bilden, welches anschließend zu den anderen Komponenten des Reaktionsgemisches hinzugesetzt wird.

Die Dichte der Zellpolymeren wird durch Einverleiben geeigneter Mengen außenstehender Schäummittel reguliert, wie dies dem Fachmann bekannt ist. Beispiele solcher Schäummittel sind Wasser (welches durch Umsetzung mit

Isocyanat Kohlendioxyd erzeugt) und flüchtige Lösungsmittel wie die halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe niederen Molekulargewichts, nämlich diejenigen mit Siedepunkten von etwa -40° bis etwa 200° C, vorzugsweise von etwa -20° C bis etwa 110° C, beispielsweise Difluormonochlormethan, Trichlormonofluormethan, Dichlordifluormethan, Chlortrifluormethan, 1.1-Dichlor-1-fluoräthan, 1-Chlor-1.1-difluor-2.2-dichloräthan und 1.1.1-Tribrom-2-chlor-2-fluorbutan und dergleichen.

Ganz allgemein ist die Menge an verwendetem Schäummittel von der gewünschten Dichte abhängig. Wenn daher Schaumstoffe geringer Dichte, d.h. 0,9 bis 4,5 kg je $28,3 \text{ dm}^3$ gewünscht werden, so beträgt die Menge an halogeniertem aliphatischem Kohlenwasserstoff etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Rezeptur. Wenn Wasser als Schäummittel verwendet wird, so ist die Menge, welche man zur Erzeugung von Schaumstoffen der Dichte innerhalb des obigen Bereiches benötigt, etwa 0,2 bis etwa 3 Gewichtsteile, bezogen auf das Gewicht der gesamten Rezeptur. Wenn gewünscht, kann man ein Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren der flüchtigen Lösungsmittel als Schäummittel verwenden.

Andere wahlweise Zusätze wie Dispergiermittel, Zellstabilisatoren, oberflächenaktive Mittel, Flammverzögerungsmittel u.dgl., welche gewöhnlich bei der Herstellung von Polymer-schaumstoffen benutzt werden, kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren verwenden. So kann man eine feinere Zellstruktur erhalten, wenn wasserlösliche organische Siliconpolymere als oberflächenaktive Mittel im Reaktionsgemisch verwendet werden. Organische Siliconpolymere, welche man durch Kondensieren eines Polyalkoxy-polysilans mit dem Monoäther eines Polyalkylenglycols in Anwesenheit eines sauren Katalysators

erhält, sind Vertreter solcher oberflächenaktiver Mittel, welche für diesen Zweck verwendet werden können. Andere oberflächenaktive Mittel wie mit Äthylenoxyd modifiziertes Sorbitan-monopalmitat oder mit Äthylenoxyd modifiziertes Polypropylenätherglycol können, wenn gewünscht, verwendet werden, um eine bessere Dispersion der Komponenten des Schaumgemisches zu erzielen.

Zur Erleichterung des Verständnisses der Erfindung dürfte es zweckdienlich sein, darauf hinzuweisen, daß die bei der Bildung der neuartigen, erfindungsgemäßen Zellpolymeren als stattfindend ins Auge gefaßte Reaktion, die Polymerisation der Polyisocyanatkomponente (I) über die darin befindlichen Isocyanatgruppen ist, wobei sich im wesentlichen Polyisocyanurat ergibt. Wie jedoch für den Fachmann ersichtlich ist, kann die Anwesenheit des Polyepoxyds (II) und des Polyols (IV) im Reaktionsgemisch zu anderen Reaktionen als der Polyisocyanuratbildung führen und das sich ergebende Produkt ist chemisch komplexer Natur. Selbstverständlich sind die obigen Bemerkungen lediglich zum Zwecke einer Erläuterung gegeben.

Die erfindungsgemäßen Zellpolymeren besitzen bemerkenswert überlegene Eigenschaften der Hochtemperaturbeständigkeit und der Flammbeständigkeit im Vergleich zu den Polymeren, welche gegenwärtig im Handel erhältlich sind. Die Zellpolymeren der Erfindung besitzen Zersetzungstemperaturen über 500° C, gemessen durch thermische, gravimetrische Analyse, und sehr geringe Flammausbreitungsbewertungen, gemessen nach ASTM E 84-61. Es sei bemerkt, daß diese Eigenschaften der Hochtemperaturbeständigkeit und der niedrigen Flammausbreitungsbewertung bei den erfindungsgemäßen Zellpolymeren erreicht werden, ohne zu Flammverzögerungsmitteln Zuflucht zu nehmen, welche bisher in Zellpolymere einverleibt worden sind, um Flammverzögerungseigenschaften zu erreichen.

Das Einführen solcher Flammverzögerungsmittel ist höchst unerwünscht, um zu vermeiden, daß die strukturelle Festigkeit und ähnliche Eigenschaften der Schaumstoffe vermindert werden. Demgemäß bieten das Verfahren und die Massen der Erfindung einen einzigartigen Fortschritt in der Technologie der Schaumstoffe. Insbesondere schafft die Erfindung zunächst Zellpolymere auf Polyisocyanatbasis, welche, gemessen durch den Flammtest ASTM E 84-61, hinreichend niedrige Flammausbreitungsbewertungen aufweisen, um den Gebrauch solcher Polymeren beim Bau von Wohnhäusern und Industriegebäuden zu gestatten.

Die erfindungsgemäßen Zellprodukte können daher für alle die Zwecke verwendet werden, für welche man die laufend produzierten Zellprodukte üblicherweise verwendet und sie sind insbesondere für Anwendungen geeignet, wo thermische Beständigkeit und geringe Flammausbreitung erforderlich ist. Beispielsweise kann man die erfindungsgemäßen Zellprodukte verwenden als Wärmeschränken bei der Konstruktion von Brandmauern beim Bau von Industrie- und Institutsgebäuden (beispielsweise Schulen, Hospitäler usw.) und man kann sie als Isoliermaterialien für Hochtemperatur-Rohrleitungen und -öfen in der Überschall-Luftfahrt und auch als Geschoßkomponenten gebrauchen.

Die folgenden Beispiele beschreiben Art und Weise sowie Verfahren der Ausführung und Anwendung der Erfindung und legen die beste Art der Ausübung der Erfindung dar. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle Teilangaben auf das Gewicht. Die verschiedenen Daten, welche sich auf die thermische Stabilität beziehen, leiten sich aus dem Folgenden her:

T e s t A

Die thermische gravimetrische Analyse wird in Luft ausgeführt, indem man eine Probe von 20 bis 40 mg, welche auf einer Cahn RG Elektrowaage (Cahn Instrument Co., 15505 Minnesota Avenue, Paramount, California) abgewogen ist, in einem kleinen Ofen mit elektrischen Drahtwendeln aufhängt. Die Cahn-Elektrowaage steht in Verbindung mit einem Speed-O-Max W-Streifenkartenschreiber (Leeds and Northrup Co., Philadelphia, Pennsylvania). Die Ofentemperaturen werden durch die elektrische Spannung eingeregelt, welche an das Ofenheizelement angelegt ist. Die Ofentemperatur steigt in 7 Minuten von Raumtemperatur auf etwa 1000°C und die Gewichtsverluste der Probe werden automatisch auf der Streifenkarte aufgezeichnet.

T e s t B

Gewichtsverluste von Schaumstoffproben werden erzielt, indem man gewogene Proben 10 Minuten einer Temperatur von 320°C aussetzt. Die Ergebnisse werden ausgedrückt als prozentuales Gewicht, welches die beobachtete Probe nach der Wärmebehandlung verloren hat.

Die Ergebnisse in jedem Test werden als prozentuales Gewicht der Originalprobe ausgedrückt, welches bei jeder einer Reihe von Ofentemperaturen verloren gegangen ist.

Beispiel 1

Es wird ein hochtemperaturbeständiger, starrer Schaumstoff gemäß der Erfindung bereitet, wobei man eine Einheit zum Abmessen des Schaumes und austeilendem Modulieren verwendet

und die Einheit mit einem Propeller des Stifttyps ausgestattet ist, welcher mit 5500 U/min rotiert (Admiral Equipment Corporation, Akron, Ohio), um drei Komponenten zu vermischen, welche aus folgenden Bestandteilen in den folgenden Mengenteilen bereitet werden:

Komponente A

122 Teile eines Quasi-Vorpolymeren, hergestellt durch Umsetzen von 22 Teilen (0,069 Äquivalente) eines Polyätherpolyols mit einem Molekulargewicht von 1000 und einem Hydroxyläquivalentgewicht von 320 (LG-168, Union Carbide Corp.) mit 100 Teilen (0,700 Äquivalente) modifiziertem Methylenbis(phenylisocyanat) [Isocyanatäquivalent 143; hergestellt durch dreistündiges Erhitzen von Methylenbis(phenylisocyanat) eines Gehaltes von 94 % 4.4'-Isomerem und 6 % 2.4'-Isomerem, mit 3 Gew.-% Triäthylphosphat bei 220° C, vor dem Abkühlen auf etwa 70° C], werden mit 2,0 Teilen eines Block-copolymeren von Dimethylpolysiloxanpolyäthylenoxyd (oberflächenaktives Mittel) (SF-1109; siehe Technical Data Bulletin SF-1109, General Electric Corporation) und 19,5 Teilen modifizierten Trichlorfluormethans (Freon 11-B, Du Pont) vermischt.

Komponente B

Vorgebildetes Gemisch aus 2,54 Teilen (0,0146 Äquivalente) eines Harzes vom Epoxyd-novolacktyp (Epon 152, siehe Technical Bulletin SC:65-34, Shell Chemical Company) und 0,76 Teilen modifizierten Trichlorfluormethans.

Komponente C

2,2 Teile (0,013 Äquivalente) einer 33 Gew.-%igen Lösung von 1.4-Diazobicyclo-[2.2.2]-octan in Dipropylenglycol (DABCO 33LV, siehe Technical Data Sheet, January 1, 1963, Houdry Process and Chemical Company, Philadelphia, Pennsylvania).

Die drei Komponenten werden im Mischkopf im Verhältnis von 143,5 Teile der Komponenten A, 3,3 Teile der Komponenten B und 2,2 Teile der Komponenten C vermischt. Das sich ergebende Gemisch wird mit etwa 13,6 kg je Minute in einen Pappkarton der Ausmaße 36 cm x 36 cm x 36 cm ausgeteilt.

Die mechanischen Eigenschaften des entstehenden Schaumes A werden nach 48 stündigem Härten bei Raumtemperatur gemäß den Arbeitsgängen bestimmt, welche im Handbuch der "Physikalischen Testgänge" der Atlas Chemical Industries, Inc. angegeben sind, sofern nichts anderes bemerkt ist.

Tabelle I

Schaumstoffeigenschaften

Schaumstoff A

Dichte	0,84 kg je 28,3 dm ³
Druckfestigkeit (parallel zum Aufstieg)	1,45 kg/cm ²
%ΔVolumen bei 70° C, 100 % relative Feuchtigkeit, nach:	
7 Tagen	3,7
14 Tagen	3,6
28 Tagen	3,4

- 32 -

%ΔVolumen bei 93° C, relative
Feuchtigkeit der Umgebung nach:

7 Tagen	2,3
14 Tagen	1,6
28 Tagen	1,1

ASTM D 1692 - 59F Flammtest

maximal verbrannt	10,2 mm
-------------------	---------

ASTM E 84-61 Tunnel Test

Flammausbreitungsbewertung	40
% Gewichtsverlust bei 320° C (obiger Test B) nach 10 Min.	24,0

Beispiel 2

Es werden hochtemperaturbeständige, starre Schaumstoffe bereitet, wobei man die in Beispiel 1 dargelegten Arbeitsgänge und die dort angegebene Ausrüstung verwendet und die in Tabelle II angegebenen Reaktionsteilnehmer anwendet.

Das bei der Herstellung der Schaumstoffe B, C und D verwendete organische Polyisocyanat wird bereitet, indem man Polymethylen-polyphenyl-isocyanat mit einem Gehalt an etwa 50 Gew.-% Methylenbis(phenylisocyanat) und einer Viskosität (bei 25° C) von 250 Centipoise bei etwa 235° C erhitzt, bis die Viskosität (bei 25° C) 1000 Centipoise beträgt.

Das sich ergebende Polyisocyanat besitzt Isocyanatäquivalent von 141 und enthält etwa 45 Gew.-% Methylenbis(phenylisocyanate) während der Rest aus Triisocyanaten und Polyisocyanaten höheren Molekulargewichts besteht.

Die physikalischen Eigenschaften der sich nach 48 stündigem

Altern bei Raumtemperatur (etwa 25 - 30° C) ergebenden Schaumstoffe werden bestimmt, wobei man, wenn nichts anderes angegeben ist, die in Beispiel 1 dargelegten Testgänge anwendet.

Tabelle II

<u>Bestandteile</u>	<u>Schaumstoffe B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
<u>Komponente A</u>			
Polyisocyanat	134	141	141
Epon 152	9		
DER 542 (1)		30	60
Freon 11-B	14	19	28
<u>Komponente B</u>			
DMP-10 ⁽²⁾	7	7	3
Tertiäraminkatalysator ⁽³⁾			2,2
<u>Komponente C</u>			
Polyester ⁽⁴⁾	23	23	11,5
SF-1109	2	2	2
Freon 11-B	9	9	4,5

(1) DER-542, das Kondensationsprodukt von Tetrabrom-bisphenol A und Epichlorhydrin, prozentualer Bromgehalt = 44-48 %, Epoxydäquivalentgewicht 350 bis 400, Dow Chemical Company Bulletin 170-145-3M-764.

(2) DMP-10, Gemisch aus o- und p-Dimethylaminomethylphenol, Rohm and Haas Company Bulletin SP-62, Februar 1963.

(3) N,N',N''-tris(dimethylaminopropyl)symm-hexahydrotriazin, hergestellt nach der Methode von J. Graymore, Journal Chemical Society 1493 (1931).

(4) Der in diesem Beispiel verwendete Polyester ist Harz A, wie in der USA-Patentschrift 3 214 392 angegeben, wovon 75 Gewichtsteile mit 25 Gewichtsteilen Dipropylenglycol gemischt werden. Hydroxylzahl des Polyolgemisches beträgt 495.

Tabelle II (Fortsetzung)

<u>Physikalische Eigenschaften der Schaumstoffe</u>	<u>Schaumstoff</u>		
	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Dichte in kg je 28,3 dm ³	0,884	0,898	0,871
Druckfestigkeit in kg/cm ³ (zum Aufstieg)parallel)	2,496	2,636	2,172
(senkrecht zum Aufstieg)	1,476	1,195	1,111
%ΔVolumen bei 70° C, 100 % relative Feuchtigkeit nach:			
7 Tagen	3,0	3,9	2,7
14 Tagen	3,9	4,1	3,0
28 Tagen	3,6	4,6	
%ΔVolumen bei 93° C, relative Feuchtigkeit der Umgebung nach:			
7 Tagen	1,4	1,9	2,1
14 Tagen	2,1	2,4	2,2
28 Tagen	2,0	2,5	
<u>ASTM D1692 - 59T Flammtest</u>			
maximal verbrannt	12,7 mm	5,08 mm	
<u>ASTM E 84-61 Tunnel Test</u>			
Flammausbreitungsbewertung	35	30	25
% Gewichtsverlust bei 320° C (oberer Test B) nach 10 Min.	23,5	27,9	

- 35 -

Beispiel 3

Es wird ein erfindungsgemäßer, hochtemperaturbeständiger, starrer Schaumstoff wie folgt bereitet:

Ein Gemisch aus 141 Teilen (1,00 Äquivalente) des wie in Beispiel 2 beschrieben bereiteten Polyisocyanats, 10 Teilen (0,027 Äquivalente) DER-542 und 15 Teilen modifizierten Trichlorfluormethans wird ^{durch} mechanisches Vermischen bereitet. Zu diesem Gemisch setzt unter Bewegung ein vorgebildetes Gemisch aus 23 Teilen (0,2 Äquivalente) des wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellten Polyesterpolyols, 2 Teilen SF-1109 und 10 Teilen modifizierten Trichlorfluormethans hinzu. Diesem Bestandteilgemisch werden unter mechanischem Bewegen 8 Teile (0,395 Äquivalente) DMP-10 hinzugesetzt und das sich ergebende Gemisch gießt man rasch in einen Pappkarton der Ausmaße 18 cm x 18 cm x 28 cm. Das sich ergebende Zellpolymere E haftet am Ende des Aufsteigens nicht und man findet nach 48 stündigem Altern bei Raumtemperatur die folgenden physikalischen Eigenschaften:

Tabelle IIIPhysikalische Eigenschaften
des SchaumstoffsSchaumstoff E

Dichte	1,098 kg je 28,3 dm ³
Druckfestigkeit (zum Aufstieg) parallel)	2,327 kg/cm ²

ASTM D1692 - 59T Flammtest

maximal verbrannt	15,24 mm
-------------------	----------

Thermische gravimetrische
Analyse (obiger Test A)

% Gewichtsverlust bei

200° C	10
300° C	30
400° C	39
500° C	51
600° C	67
700° C	82

Beispiel 4

Ein erfindungsgemäßer, hochtemperaturbeständiger, starrer Schaumstoff wird wie folgt bereitet:

Das im folgenden Arbeitsgang verwendete Polyisocyanat wird hergestellt, indem man Methylenbis(phenylisocyanat) mit einem Gehalt an 94 % 4.4'-Isomerem und 6 % 2.4'-Isomerem mit 3 Gew.-% Triäthylphosphat 3 Stunden bei 220° C erhitzt, bevor man auf etwa 70° C abkühlt. Das sich ergebende Produkt hat ein Isocyanatäquivalent von 175 und enthält etwa 40 Gew.-% Methylenbis(phenylisocyanat).

Ein Gemisch aus 71 Teilen (0,405 Äquivalente) dieses Polyisocyanats, 3,0 Teilen SF-1109, 3,3 Teilen (0,0190 Äquivalenten) Epon 152 und 14,5 Teilen Freon 11-B wird bei etwa 20 bis 30° C mechanisch vermischt. Diesem Gemisch setzt man 3,3 Teile (0,0197 Äquivalente) Dabco 33LV hinzu. Dieses Bestandteilgemisch wird für etwa 5 - 10 Sekunden bei etwa 4000 U/min mechanisch bewegt. Das flüssige Schaumgemisch gießt man in einen Eiskrembehälter von 7,6 Liter Inhalt und läßt bei Raumtemperatur frei aufsteigen. Die physikalischen Eigenschaften des nach 48 stündigem Härten bei Raumtemperatur sich ergebenden Schaumstoffes F werden bestimmt, wobei man die Testgänge des Beispiels 1 anwendet. Die Ergebnisse sind wie folgt:

Tabelle IVPhysikalische Eigenschaften
des SchaumstoffsSchaumstoff F

Dichte	0,826 kg je 28,3 dm ³
Druckfestigkeit (zum Aufstieg)	1,139 kg/cm ²
%ΔVolumen bei 70° C, 100 % relative Feuchtigkeit nach:	
1 Tag	0,24
7 Tagen	-0,28
%ΔVolumen bei 93° C, relative Feuchtigkeit der Umgebung nach:	
1 Tag	-1,0
7 Tagen	-1,0

Beispiel 5

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zwei hochtemperaturbeständige Schaumstoffe hergestellt, wobei man die in Tabelle V angegebenen Bestandteile und Mengenverhältnisse anwendet. Die mechanischen Eigenschaften der entstehenden Schaumstoffe G und H werden nach mindestens 48 stündigem Altern bei Raumtemperatur bestimmt, wobei man die Testgänge des Beispiels 1 anwendet.

Tabelle VMaterialienSchaumstoff GH

Polyisocyanat von Beispiel 1	51,3	73,4
Pep-450 ⁽¹⁾	3,6	5,1
SF-1109	1,7	1,4
Freon 11-B	14,5	14,5

Epon 152	27,8	3,8
Dabco 33LV	1,1	1,8
<u>Physikalische Eigenschaften der Schaumstoffe</u>		
Dichte in kg je 28,3 dm ³	0,884	0,866
Druckfestigkeit in kg/cm ² (zum Aufstieg parallel)	1,870	2,320
%ΔVolumen bei 70° C, 100 % relative Feuchtigkeit nach:		
1 Tag	2,4	2,7
7 Tagen	3,5	3,0
%ΔVolumen bei 93° C, relative Feuchtigkeit der Umgebung nach:		
1 Tag	4,9	3,4
7 Tagen	7,9	4,2

(1) Pentaerythrit/Propylenoxydaddukt, Hydroxylzahl 560, siehe
"Chemicals for Industry" Form 313, Wyandotte Chemical Corp.

Beispiel 6

Gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 2 wird ein hochtemperaturbeständiger, starrer Schaumstoff bereitet, wobei man die in Tabelle VI angegebenen Reaktionsteilnehmer und Mengenverhältnisse anwendet. Die physikalischen Eigenschaften des entstehenden Schaumstoffes I werden nach 48 stündigem Altern bei 25° C bestimmt, wobei die in Beispiel 1 angegebenen Testgänge angewendet werden.

- 39 -

Tabelle VI

<u>Materialien</u>	<u>Schaumstoff I</u>
<u>Komponente A</u>	
PAPI (1)	134
Epon 152	8,25
Freon 11-B	15,35
<u>Komponente B</u>	
Dabco 33LV	2,0
<u>Komponente C</u>	
Polyester von Beispiel 1	23,0
SF-1109	2,0
Freon 11-B	7,4
<u>Physikalische Eigenschaften des Schaumstoffs</u>	
Dichte in kg je 28,3 dm ³	0,921
Druckfestigkeit in kg/cm ² (parallel zum Aufstieg)	1,919
(senkrecht zum Aufstieg)	1,532
%ΔVolumen bei 70° C, 100 % relative Feuchtigkeit nach:	
7 Tagen	3,2
14 Tagen	4,0
28 Tagen	4,0
%ΔVolumen bei 93° C, re- lative Feuchtigkeit der Umgebung nach:	
7 Tagen	1,3
14 Tagen	1,9
<u>ASTM D1692 - 59T Flammtest</u>	
maximal verbrannt	12,7 mm

ASTM E 84-61 Tunnel Test

Flammausbreitungsbewertung	35
% Gewichtsverlust bei 320°C (obiger Test B) nach 10 Min.	26,6

(1) Polymethylen-polyphenyl-isocyanat; Isocyanatäquivalent 133; siehe PAPI (eingetragenes Warenzeichen)-Produktbericht, the Upjohn Company, Polymer Chemical Division, Kalamazoo, Michigan.

Beispiel 7

Unter Anwendung der Arbeitsweise von Beispiel 3 werden zwei hochtemperaturbeständige, starre Schaumstoffe bereitet unter Anwendung der in Tabelle VII angegebenen Bestandteile und Mengenverhältnisse. Die physikalischen Eigenschaften der sich ergebenden Schaumstoffe J und K werden nach 48 stündigem Härten bei Raumtemperatur (20 - 30° C) bestimmt, wobei man die Testgänge des Beispiels 1 anwendet.

Tabelle VII

<u>Materialien</u>	<u>Schaumstoffe J</u>	<u>K</u>
Quasi-Vorpolymeres ⁽¹⁾	256	256
Y-4915	6,2	6,2
Freon 11-B	43,0	43,0
Epon 152	7,0	7,0
Tertiäraminkatalysator ⁽²⁾	2,31	6,8
<u>Physikalische Eigenschaften der Schaumstoffe</u>		
Dichte in kg je 28,3 dm ³	0,980	0,939

- 41 -

Druckfestigkeit in kg/cm^2 (parallel zum Aufstieg)	2,320	2,285
%ΔVolumen bei 70° C, 100 % relative Feuchtigkeit nach:		
1 Tag	3,4	9,5
3 Tagen	5,0	13,8
7 Tagen	5,1	15,4
14 Tagen	6,5	14,6
%ΔVolumen bei 93° C, rela- tive Feuchtigkeit der Um- gebung nach:		
3 Tagen	4,3	6,3
7 Tagen	4,0	6,0

(1) 150 Teile des Polyisocyanats von Beispiel 1 und 32 Teile LG-168 werden miteinander gemischt und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen; I.E. des sich ergebenden Quasi-Vorpolymeren beträgt 191.

(2) N,N',N''-tris(dimethylaminopropyl)symm-hexahydrotriazin, hergestellt nach der Methode von J. Graymore, Journal Chemical Society 1493 (1931).

Beispiel 8

Es wird ein hochtemperaturbeständiger, fester Schaumstoff geringer Dichte bereitet, indem man die Arbeitsgänge und Testmethoden des Beispiels 3 anwendet und die Bestandteile und Mengenverhältnisse der Tabelle VIII einsetzt.

Tabelle VIII

Materialien

Schaumstoff I

Polyisocyanat von Beispiel 1

63,8

SF-1109	2,7
Freon 11-B	14,5
Dabco 33LV	2,1
Epon 152	4,0
T-701 ⁽¹⁾	12,9

Physikalische Eigenschaften
des Schaumstoffs

Dichte in kg je 28,3 dm ³	0,848
Druckfestigkeit in kg/cm ² (parallel zum Aufstieg)	1,427
%ΔVolumen bei 70° C, 100 % relative Feuchtigkeit nach:	
1 Tag	2,1
7 Tagen	4,3
%ΔVolumen bei 93° C, rela- tive Feuchtigkeit der Um- gebung nach:	
1 Tag	3,4
7 Tagen	2,7

(1) Äthylendiamin/polyalkylenoxyd-polyäthertetrol, Hydroxyl-
zahl 62, siehe "Chemicals for Industry", Wyandotte Chemical
Corporation.

Beispiel 9

Unter Anwendung der Arbeitsweise des Beispiels 3 wird ein
hochtemperaturbeständiger, starrer Schaumstoff bereitet,
wobei man die Bestandteile und Mengen von Tabelle IX an-
wendet. Die physikalischen Eigenschaften des sich ergeben-
den Schaumstoffes M werden nach 48 stündigem Härten bei
Raumtemperatur bestimmt, wobei man die in Beispiel 1 be-
schriebenen Testgänge anwendet.

Tabelle IXMaterialienSchaumstoff M

Polyisocyanat von Beispiel 1	71,7
SF-1109	2,7
Freon 11-B	14,5
Dabco 33LV	2,2
Epon 152	2,2
Dipropylenglycol	6,7

Physikalische Eigenschaften
des Schaumstoffs

Dichte in kg je $28,3 \text{ dm}^3$	1,007
Druckfestigkeit in kg/cm^2 (parallel zum Aufstieg)	2,376
%ΔVolumen bei 70°C , 100 % relative Feuchtigkeit nach:	
1 Tag	3,9
7 Tagen	5,7
%ΔVolumen bei 93°C , rela- tive Feuchtigkeit der Um- gebung nach:	
1 Tag	2,6
7 Tagen	2,9

Beispiel 10

Es wird eine Reihe erfindungsgemäßer, hochtemperaturbeständiger Schaumstoffe gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 3 bereitet, wobei man die in Tabelle X angegebenen Reaktionsteilnehmer und Mengen verwendet. Man findet, daß die sich ergebenden Schaumstoffe N, O und P die folgenden Eigenschaften besitzen:

- 44 -

Tabelle X

<u>Bestandteile</u>	<u>Schaumstoffe N</u>	<u>O</u>	<u>P</u>
Polyisocyanat von Beispiel 1	143	143	143
Epon 152	3,2	1,6	0,8
LG-168	33	33	33
SF-1109	2	2	2
Freon 11-B	27	27	27
Dabco 33LV	3,1	3,1	3,1
<u>Physikalische Eigenschaften der Schaumstoffe</u>			
Dichte in kg je 28,3 dm ³	0,857	0,903	0,966
<u>Thermische gravimetrische Analyse (obiger Test A)</u>			
% Gewichtsverlust bei:			
100° C	5	3	2
300° C	9	6	6
400° C	17	18	16
500° C	29	29	27
600° C	39	39	37
700° C	48	46	52

Beispiel 11

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Reihe hochtemperaturbeständiger Schaumstoffe unter Verwendung verschiedener Epoxyde bereitet. Dabei wird die Arbeitsweise des Beispiels 3 angewandt und man setzt die in Tabelle XI angegebenen Bestandteile und Mengen ein. Man findet, daß die sich ergebenden Schaumstoffe Q, R, S und T nach 48 stündigem Altern bei

Raumtemperatur die folgenden Eigenschaften besitzen:

Tabelle XI

<u>Bestandteile</u>	<u>Schaumstoffe Q</u>	<u>R</u>	<u>S</u>	<u>T</u>
Polyisocyanat von Beispiel 2	141	141	141	141
Freon 11-B	29	27	27	27
Polyol von Beispiel 2	23	23	23	23
DER-542	30			
DER-332 ⁽¹⁾		14		
Epon 152			14	
Unox-206 ⁽²⁾				11,3
SF-1109	2	2	2	2
DMP-10	8	8	8	8
<u>Physikalische Eigenschaften der Schaumstoffe</u>				
Dichte in kg je 28,3 dm ³	1,039	0,889	0,912	0,975
Druckfestigkeit in kg/cm ² (Parallel zum Aufstieg)	1,884	2,208	1,666	2,355
<u>ASTM D1692 - 59T Flammtest</u>				
maximal verbrannt (mm)	12,7	7,62	15,24	17,78
<u>Thermische gravimetrische Analyse (obiger Test A)</u>				
% Gewichtsverlust bei:				
200° C	8,5	2	6	6
300° C	34	17	25	20
400° C	45	33	38	34
500° C	58	42	48	42
600° C	73	53	57	51
700° C	85	68	77	66

- 46 -

% Gewichtsverlust bei
320° C (obiger Test B)
nach 10 Minuten

21,8 20,0 19,7 17,7

(1) Reaktionsprodukt von Bisphenol A und Epichlorhydrin, mittleres Epoxydäquivalentgewicht 175, Dow Chemical Company Technical Bulletin 170-141-A.

(2) Vinylcyclohexendioxyd, Union Carbide Corporation Technical Bulletin F-6136U (1967).

Beispiel 12

In Befolgung des Arbeitsganges und der Testmethoden von Beispiel 3 wird eine Reihe erfindungsgemäßer, hochtemperaturbeständiger Schaumstoffe bereitet, wobei man die Bestandteile und Mengenanteile einsetzt, welche in Tabelle XII angegeben sind. Die sich ergebenden Schaumstoffe U, V, W und X besitzen nach 48 stündigem Härten bei Raumtemperatur die folgenden physikalischen Eigenschaften:

Tabelle XII

<u>Bestandteile</u>	<u>Schaumstoffe U</u>	<u>V</u>	<u>W</u>	<u>X</u>
Polyisocyanat von Beispiel 2	141	141	141	141
Freon 11-B	29	27	27	27
PG-435DM ⁽¹⁾	25,8	25,8	25,8	25,8
DER-542	30			
DER-332		14		
Epon 152			14	
Unox 206				11,3
SF-1109	2	2	2	2

- 47 -

DMP-10

9 9 9 9

Physikalische Eigenschaften
der SchaumstoffeDichte in kg je 28,3 dm³

1,070 0,962 0,948 1,039

Druckfestigkeit in kg/cm²
(parallel zum Aufstieg)

2,390 2,053 2,264 2,116

ASTM D1692 - 59T Flammtest

maximal verbrannt (mm)

12,70 7,62 17,78 20,32

Thermische gravimetrische
Analyse (obiger Test A)

% Gewichtsverlust bei:

200° C

8 5 3 6

300° C

28 19 16 20

400° C

39 33 31 34

500° C

47 43 41 43

600° C

58 50 52 51

700° C

75 63 64 73

% Gewichtsverlust bei 320° C
(obiger Test B) nach 10 Min.

27,1 21,3 18,6 18,8

(1) Methylglucosid auf Basis Polyoxypropylen-polyäther, Hydroxyläquivalentgewicht 129, Olin Mathieson Bulletin 82-2-2.

Beispiel 13

Unter Befolgung der Herstellungsweise und der Testmethoden des Beispiels 3 werden zwei erfindungsgemäße, hochtemperaturbeständige Schaumstoffe bereitet, wobei man die in Tabelle XIII angegebenen Bestandteile und Mengenanteile ver-

wendet. Es wird gefunden, daß die sich ergebenden Schaumstoffe Y und Z nach 48-stündigem Härten bei Raumtemperatur die folgenden Eigenschaften besitzen:

Tabelle XIII

<u>Bestandteile</u>	<u>Schaumstoffe Y</u>	<u>Z</u>
Quasi-Vorpolymeres von Beispiel 7	230	230
Y-4915 ⁽¹⁾	6,9	6,9
Freon 11-B	39,6	40,4
DMP-30	23	
DMP-10		28,7
<u>Physikalische Eigenschaften der Schaumstoffe</u>		
Dichte in kg je 28,3 dm ³	0,998	0,962
Druckfestigkeit in kg/cm ² (parallel zum Aufstieg)	1,983	2,341
%ΔVolumen bei 70° C, 100 % relative Feuchtigkeit nach:		
24 Stunden	9,4	12,6
3 Tagen	12,2	17,5
7 Tagen	13,2	19,5
%ΔVolumen bei 93° C, relative Feuchtigkeit der Umgebung nach:		
3 Tagen	9,8	9,0
7 Tagen	10,3	9,8

(1) Siehe Laboratoriumsdatenblatt "Y-4915 oberflächenaktives Siliconmittel für starren Urethanschaum", 5. Oktober 1965, Union Carbide Corporation.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von gegen hohe Temperaturen beständigen Zellpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man unter schaumerzeugenden Bedingungen zusammenbringt:

- (a) Ein Polyisocyanat mit einem Gehalt an etwa 35 bis etwa 85 Gew.-% Methylenbis(phenylisocyanat);
- (b) etwa 0,01 bis etwa 0,25 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines tertiären Amins;
- (c) etwa 0 bis etwa 0,5 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines monomeren, homocyclischen Polyepoxyds; und
- (d) etwa 0 bis etwa 0,3 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines Polyols mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 8 und einem mittleren Hydroxyläquivalentgewicht von etwa 30 bis etwa 1500,

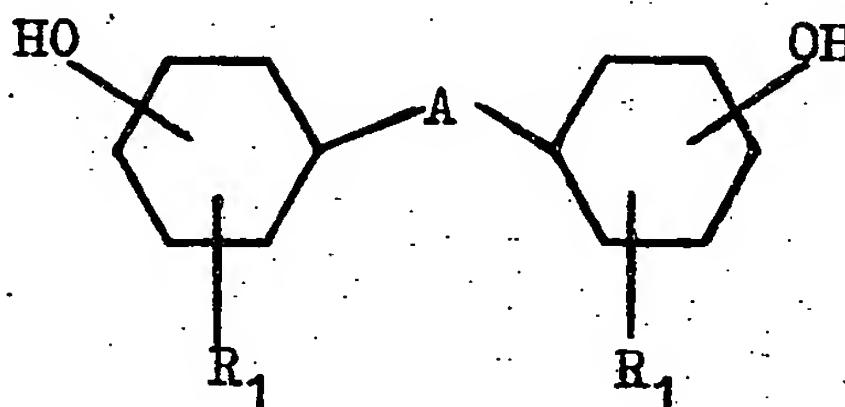
wobei für den Fall, daß kein Polyol (d) anwesend ist, das monomere, homocyclische Polyepoxyd (c) in einer Menge von etwa 0,0045 bis etwa 0,5 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat vorliegt, und ferner für den Fall, daß kein monomeres, homocyclisches Polyepoxyd (c) anwesend ist, das Polyol (d) in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 0,3 Äquivalente je Äquivalent Polyisocyanat vorliegt.

2. Verfahren zur Herstellung von gegen hohe Temperaturen beständigen Zellpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß

man unter schaubildenden Bedingungen zusammenbringt:

- (a) Ein Polyisocyanat mit einem Gehalt an etwa 35 bis etwa 85 Gew.-% Methylenbis(phenylisocyanat);
 - (b) etwa 0,01 bis etwa 0,25 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines tertiären Amins; und
 - (c) 0,0045 bis etwa 0,5 Äquivalente, je Äquivalent des Polyisocyanats, eines monomeren, homocyclischen Polyepoxyds.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Methylenbis(phenylisocyanat) ist, welches in Anwesenheit von etwa 0,1 bis etwa 3 % eines Trialkylphosphats bei 160° C bis 250° C erhitzt worden ist, bis das Isocyanatäquivalent im Bereich zwischen etwa 130 und etwa 150 liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Polymethylen-polyphenyl-isocyanat mit einem Gehalt an etwa 50 Gew.-% Methylen-bis(phenylisocyanat) ist, welches bei einer Temperatur im Bereich von etwa 150° C bis etwa 300° C erhitzt worden ist, bis die Viskosität (bei 25° C) sich auf etwa 1000 Centipoise gesteigert hat.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Amin Triäthylendiamin, ein N,N',N"-Trialkylamino-alkylhexahydrotriazin, ein Mono-(dialkylaminoalkyl)phenol, ein 2,4,6-Tri(dialkylaminoalkyl)phenol oder Gemische hiervon verwendet.

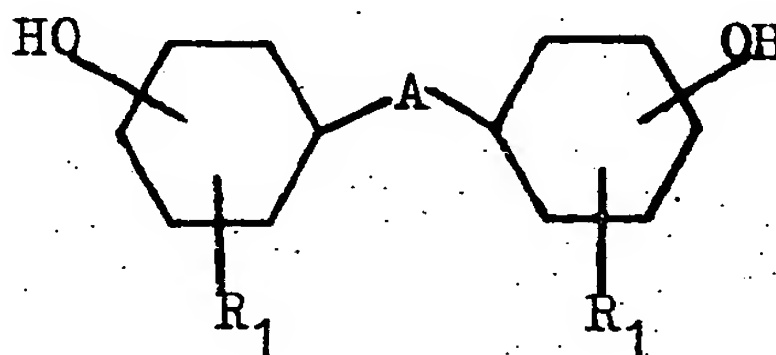
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die monomere, homocyclische Polyepoxydverbindung ein Polyglycidyläther einer phenolischen Verbindung aus der Klasse mehrwertiges, einkerniges Phenol, mehrwertiges Phenol mit kondensiertem Ringsystem, und mehrwertiges, mehrkerniges Phenol mit nichtkondensiertem Ringsystem der Formel:



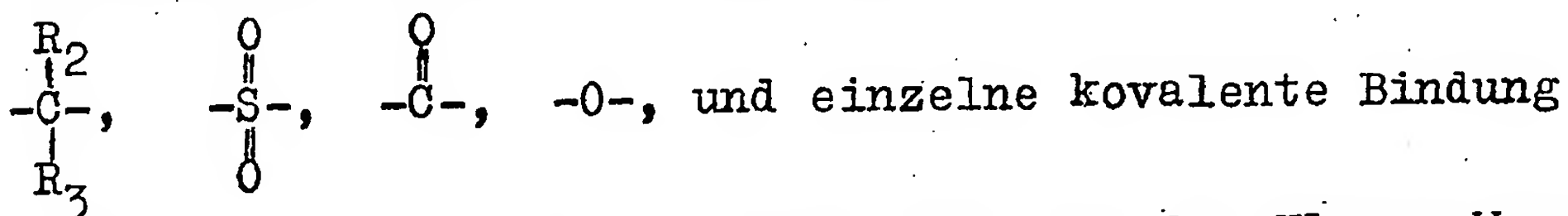
ist, in welcher R_1 0 bis 4 Substituenten bedeuten, welche Halogen und/oder niederes Alkyl sind, A eine Brückengruppe bedeutet, welche $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \\ || \\ O \end{array}$, $-O-$,

oder eine einzelne kovalente Bindung ist, wobei R_2 und R_3 je einen Teil bedeuten, welcher Wasserstoff, niederes Alkyl, niederes Cycloalkyl und/oder Aryl sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere, homocyclische Polyepoxyd ein Glycidyläther eines halogenierten, mehrkernigen, mehrwertigen Phenols mit nichtkondensiertem Ringsystem der Formel:



ist, in welcher R_1 1 bis 4 Halogensubstituenten bedeuten und A eine Brückengruppe aus der Klasse



ist, wobei R_2 und R_3 je einen Teil aus der Klasse Wasserstoff, niederes Alkyl, niederes Cycloalkyl und Aryl bedeuten.

8. Gegen hohe Temperaturen beständiges Zellpolymeres, dadurch gekennzeichnet, daß es gemäß Anspruch 2 hergestellt ist.
9. Verfahren zur Herstellung von gegen hohe Temperaturen beständigen Zellpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man unter schaubildenden Bedingungen zusammenbringt:
 - (a) Ein Polyisocyanat mit einem Gehalt an etwa 35 bis etwa 85 Gew.-% Methylenbis(phenylisocyanat);
 - (b) etwa 0,01 bis etwa 0,25 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines tertiären Amins; und
 - (c) etwa 0,01 bis etwa 0,3 Äquivalente eines Polyols mit einem mittleren Hydroxyläquivalentgewicht von etwa 30 bis etwa 1500 und einer mittleren Funktionalität von 2 bis 8.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Methylenbis(phenylisocyanat) ist, welches in Anwesenheit von etwa 0,1 bis etwa 3 % eines Trialkylphosphates bei 160°C bis 250°C erhitzt worden ist, bis das Isocyanatäquivalent im Bereich von etwa 130

bis etwa 150 liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Polymethylen-polyphenyl-isocyanat mit einem Gehalt an etwa 50 Gew.-% Methylen-bis(phenylisocyanat) ist, welches bei einer Temperatur im Bereich von etwa 150 bis etwa 300° C erhitzt worden ist, bis die Viscosität (bei 25° C) sich auf etwa 1000 Centipoise gesteigert hat.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiäres Amin Triäthylendiamin, ein N,N',N"-Trialkylamino-alkylhexahydrotriazin, ein Mono-(dialkylaminoalkyl)phenol, ein 2,4,6-Tri(dialkylaminoalkyl)phenol oder Gemische davon verwendet.
13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ein Polyester-polyol ist, welches das Reaktionsprodukt von Chlorendinsäure (chlorendic acid) mit einem mehrwertigen Alkohol ist bzw. aufweist.
14. Gegen hohe Temperaturen beständiges Zellpolymeres, hergestellt gemäß dem Verfahren nach Anspruch 9.
15. Verfahren zur Herstellung von gegen hohe Temperaturen beständigen Zellpolymeren in einem Gang, dadurch gekennzeichnet, daß man unter schaubildenden Bedingungen zusammenbringt:
 - (a) Ein Polyisocyanat mit einem Gehalt an etwa 35 bis etwa 85 Gew.-% Methylenbis(phenylisocyanat);

- (b) etwa 0,01 bis etwa 0,25 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines tertiären Amins;
- (c) 0,0045 bis etwa 0,5 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines monomeren, homocyclischen Polyepoxyds; und
- (d) etwa 0,01 bis etwa 0,3 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines Polyols mit einem mittleren Hydroxyläquivalentgewicht von etwa 30 bis etwa 1500 und einer mittleren Funktionalität von 2 bis 8,

wobei die Gesamtanzahl der Äquivalente von Polyepoxyd (c) und Polyol (d) 0,6 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, nicht überschreitet.

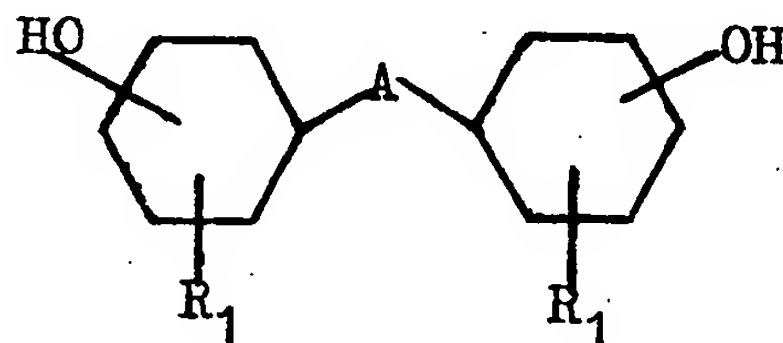
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Methylen-bis(phenylisocyanat) ist, welches in Anwesenheit von etwa 0,1 bis etwa 3 % eines Trialkylphosphats bei 160° C bis 250° C erhitzt worden ist, bis das Isocyanatäquivalent im Bereich von etwa 130 bis etwa 150 liegt.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Polymethylen-polyphenyl-isocyanat mit einem Gehalt an etwa 50 Gew.-% Methylen-bis(phenylisocyanat) ist, welches bei einer Temperatur im Bereich von etwa 150 bis etwa 300° C erhitzt worden ist, bis die Viskosität (bei 25° C) sich auf etwa 1000 Centipoise gesteigert hat.

18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet,

daß man als tertiäres Amin Triäthylendiamin, ein N,N',N''-Trialkylamino-alkylhexahydrotriazin, ein Mono-(dialkylaminoalkyl)phenol, ein 2,4,6-Tri(dialkylaminoalkyl)phenol oder Gemische hiervon verwendet.

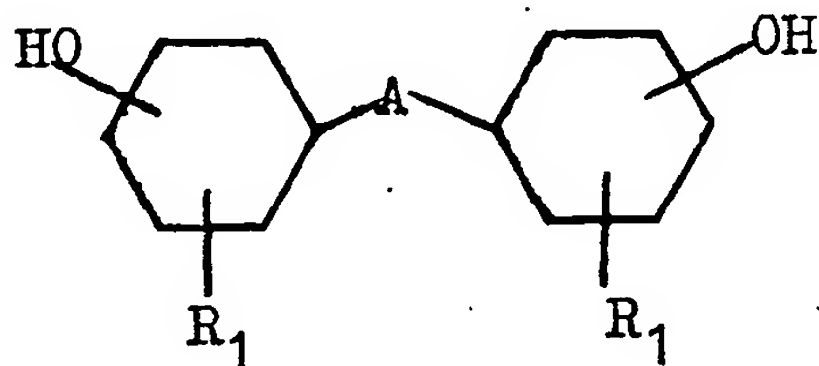
19. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die monomere, homocyclische Polyepoxydverbindung ein Polyglycidyläther einer phenolischen Verbindung aus der Klasse mehrwertiges, einkerniges Phenol, mehrwertiges Phenol mit kondensiertem Ringsystem, und mehrwertiges mehrkerniges Phenol mit nichtkondensiertem Ringsystem der Formel:



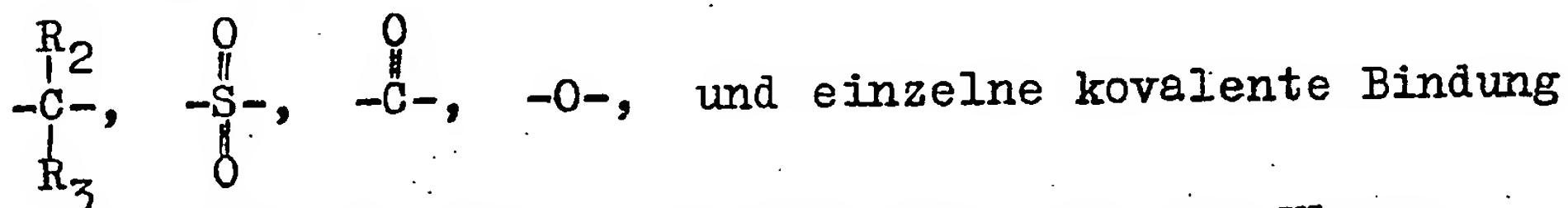
ist, wobei R₁ 0 bis 4 Substituenten aus der Klasse Halogen und niederes Alkyl bedeuten, und A eine Brückengruppe aus der Klasse $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{array}$, $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$, $-O-$, und einzelne

kovalente Bindung bedeutet, wobei R₂ und R₃ je einen Teil aus der Klasse Wasserstoff, niederes Alkyl, niederes Cycloalkyl und Aryl bedeuten.

20. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das monomere, homocyclische Polyepoxyd ein Glycidyläther eines halogenierten, mehrwertigen, mehrkernigen Phenols mit nichtkondensiertem Ringsystem der Formel:



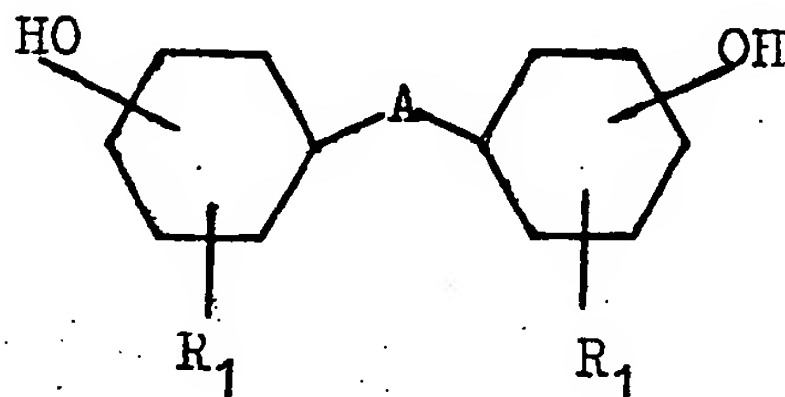
ist, wobei jedes R₁ 1 bis 4 Halogensubstituenten bedeutet und A eine Brückengruppe aus der Klasse



ist, wobei R₂ und R₃ je einen Teil aus der Klasse Wasserstoff, niederes Alkyl, niederes Cycloalkyl und Aryl bedeuten.

21. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol ein Polyester-polyol ist, welches das Reaktionsprodukt von Chlorendinsäure mit einem mehrwertigen Alkohol ist bzw. aufweist.
22. Gegen hohe Temperaturen beständiges Zellpolymeres, hergestellt gemäß dem Verfahren nach Anspruch 15.
23. Gegen hohe Temperaturen beständiges Zellpolymeres, hergestellt gemäß dem Verfahren nach Anspruch 21.
24. Verfahren zur Herstellung von gegen hohe Temperaturen beständigen Zellpolymeren in einem Gang, dadurch gekennzeichnet, daß man unter schaubildenden Bedingungen zusammenbringt:

- (a) Ein Polymethylen-polyphenyl-isocyanat mit einem Gehalt an etwa 50 Gew.-% Methylenbis(phenylisocyanat), welches bei einer Temperatur im Bereich von etwa 150° C bis etwa 300° C erhitzt worden ist, bis die Viscosität (bei 25° C) sich auf etwa 1000 Centipoise gesteigert hat;
- (b) 0,02 bis 0,05 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines tertiären Amins aus der Klasse Triäthylendiamin, eines N,N',N"-Trialkylaminoalkylhexahydrotriazins, eines Mono-(dialkylaminoalkyl)phenols, eines 2,4,6-Tris(dialkylaminoalkyl)phenols und deren Gemische;
- (c) 0,08 bis 0,2 Äquivalente, je Äquivalent Polyisocyanat, eines Glycidyläthers, eines halogenierten, mehrwertigen, mehrkernigen Phenols mit nichtkondensiertem Ringsystem der Formel:



in welcher jedes R₁ 1 bis 4 Halogensubstituenten bedeutet und A eine Brückengruppe aus der Klasse

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$,
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$,
 $-0-$, und einzelne kovalente
 $\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}_3 \end{array}$

Bindung bedeutet, wobei R₂ und R₃ je einen Teil bedeuten, welcher aus der Klasse Wasserstoff, niederes Alkyl, niederes Cycloalkyl und Aryl ausgewählt ist;

- (d) etwa 0,09 bis etwa 0,2 Äquivalente, je Äquivalent

Polyisocyanat, eines Polyesterpolyols, welches das Reaktionsprodukt von Chlorendinsäure mit einem mehrwertigem Alkohol ist bzw. aufweist.

25. Gegen hohe Temperaturen beständiges Zellpolymeres, hergestellt gemäß dem Verfahren nach Anspruch 24.

- - - -

THIS PAGE BLANK (USPTO)